ISOLIERUNG UND STRUKTURAUFKLAERUNG HOMOISOFLAVONOIDER VERBINDUNGEN AUS EUCOMIS PUNCTATA L'HERIT

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Roland E. Finckh
aus Basel

Basel 1970

ISOLIERUNG UND STRUKTURAUFKLAERUNG HOMOISOFLAVONOIDER VERBINDUNGEN AUS EUCOMIS PUNCTATA L'HERIT

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Roland E. Finckh
aus Basel

Basel 1970

Teningen/Baden, 1970
Heinrich Blum – Offsetdruck

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde in
den Laboratorien des Instituts für
Organische Chemie der Universität Basel
unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Ch. Tamm
ausgeführt.

Herrn Professor Tamm danke ich
herzlich für sein reges Interesse
an dieser Arbeit, für seine stete
Hilfsbereitschaft und für das
angenehme Arbeitsverhältnis.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0045

Genehmigt von der Philosophisch-
Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren

Dr. Ch. Tamm
Dr. C. A. Grob

Basel, den 30. Juni 1970

Prof. Dr. S. Fallab
Dekan

Inhaltsverzeichnis

I. THEORETISCHER TEIL

Seite

1. Einführung und Problemstellung 1

2. Modelle für das Grundgerüst homoisoflavonoider Verbindungen 3

2.1. Synthesen 3

2.2. Physikalische Eigenschaften 3

2.2.1. UV.-Spektren 3

2.2.2. NMR.-Spektren 8

2.2.3. Massenspektren 10

3. Chromanone als Modelle für das Substitutionsmuster 12

3.1. Synthesen 12

3.2. Physikalische Eigenschaften 16

3.2.1. UV.-Spektren 16

3.2.2. NMR.-Spektren 17

3.2.3. Massenspektren 19

3.2.4. IR.-Spektren 19

4. Synthese und spektrale Eigenschaften von Homoisoflavonen und -flavanonen 21

4.1. Synthesen 21

4.2. Spektrale Eigenschaften 23

4.2.1. trans- und cis-5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (26), (27) 23

4.2.2. 5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon (29) 26

4.2.3. 5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavon (trans) (25) 28

4.2.4. 5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavanon (28) 29

Seite

5. Homoisoflavone und -flavanone aus Eucomis punctata L'HERIT. 29

5.1. Isolierung 29

5.2. Struktur der neuen Verbindungen 31

5.2.1. Punctatin (30) 31

5.2.2. 3,9-Dihydro-punctatin (33) 37

5.2.3. trans- und cis-4'-O-Methyl-punctatin (39), (40) 45

5.2.4. 4'-O-Methyl-3,9-dihydro-punctatin (41) 47

5.2.5. 4'-Desmethyl-eucomin (42) 48

5.2.6. 4'-Desmethyl-5-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (43) 49

5.3. Vergleich der physikalischen Eigenschaften homoisoflavonoider Verbindungen 50

II. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines 56

2. Modelle für das Grundgerüst 57

3. Chromanone 61

4. Homoisoflavone und -flavanone 66

5. Verbindungen aus Eucomis punctata L'HERIT. 69

5.1. Punctatin (30) 72

5.2. 3,9-Dihydropunctatin (33) 74

5.3. trans- und cis-4'-O-Methyl-punctatin (39) und (40) 77

5.4. 4'-O-Methyl-3,9-dihydropunctatin (41) 78

5.5. 4'-Desmethyl-eucomin (42) 79

5.6. 4'-Desmethyl-5-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (43) 80

III. ZUSAMMENFASSUNG 81

IV. LITERATURVERZEICHNIS 83

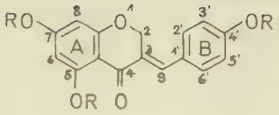
V. CURRICULUM VITAE 86

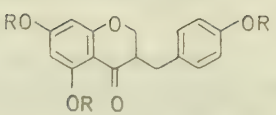
I. THEORETISCHER TEIL

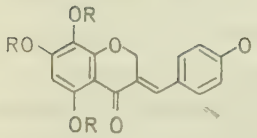
1. Einführung und Problemstellung

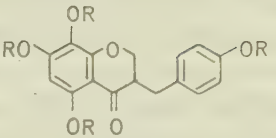
In der südafrikanischen Liliacee Eucomis bicolor BAK. sind von Boehler und Tamm erstmals natürlich vorkommende homoisoflavonoide Verbindungen gefunden worden [1] [2]. Sie unterscheiden sich von den bisher bekannten flavonoiden Strukturtypen durch ein zusätzliches Kohlenstoffatom im Grundgerüst. Zur Abklärung der Frage, ob auch andere Eucomis-Arten Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse enthalten, wählten wir Eucomis punctata L'HERIT. Diese Pflanze wurde 1783 von John Graefer in der südafrikanischen Kapregion entdeckt [3]. Ihre bis 30 cm lange Blütentraube besteht aus einer Vielzahl kleiner weisser Blüten mit grünen Staubblättern. Besonders auffällig sind die über dem Blütenstand angeordneten Blätter des Komas (griech., Haar - oder übertragen: Blätterschopf), welche der Gattung den Namen gegeben haben. Die 40 bis 60 cm hohen stiellosen Blätter sind bei Eucomis punctata auf der Unterseite purpurfarbig gefleckt. Die Zwiebeln haben einen Durchmesser von 5 bis 8 cm [4]. Zwiebelextrakte werden von Eingeborenen medizinisch verwendet, z. B. als Mittel gegen Rheuma. Eine auf Herzglykoside zurückgehende Wirkung wurde nicht beobachtet [5].

Chemisch ist Eucomis punctata bisher nicht untersucht worden. In der vorliegenden Dissertation berichten wir über die Isolierung und Strukturaufklärung von sieben neuen homoisoflavonoiden Verbindungen aus den Zwiebeln dieser Eucomis-Art. Sie leitet sich von den folgenden Grundstrukturen ab:









R = H, CH_3

Die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale sind:

a) die Bindung zwischen C-3 und C-9,

b) die Anzahl der sauerstoffhaltigen Substituenten im Ring A,

c) das Methylierungsmuster der Hydroxygruppen.

Die Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen C-3 und C-9 werden als Homoisoflavone, diejenigen mit einer Einfachbindung als Homoisoflavanone bezeichnet.

Zur Strukturaufklärung der neuen Stoffe benützten wir in erster Linie spektroskopische Methoden. Dabei konnten wir uns weitgehend auf die spektralen Eigenschaften einfacherer Modellverbindungen stützen. Da diese grösstenteils in der Literatur nicht beschrieben sind, mussten sie synthetisiert werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den beiden folgenden Kapiteln beschrieben.

2. Modelle für das Grundgerüst homoisoflavonoider Verbindungen

2.1. Synthesen (vgl. Formelschema I.)

Die Kondensation von Chroman-4-on mit Anisaldehyd führt zu trans-3-Anisalchroman-4-on (2) [6][1]. Durch Bestrahlen mit UV-Licht gelangt man zum isomeren cis-3-Anisalchroman-4-on (4). Unter dem Einfluss von Basen, z. B. von K-t-Butoxid, geht 2 in 3-Anisylchromon (5) über. Sowohl das cis- als auch das endo-Isomere waren noch nicht bekannt. Die katalytische Hydrierung von 2 zu 3-Anisylchroman-4-on (7) [7] verläuft glatt, ohne dass die Carbonylgruppe angegriffen wird.

In analoger Weise erhält man 3-(p-Hydroxybenzal)-chroman-4-on (1) [8] und 3-(p-Hydroxybenzyl)-chroman-4-on (6). Mit Hilfe von Acetanhydrid und Pyridin lassen sich 1 und 6 in 3-(p-Acetoxybenzal)-chroman-4-on (3) bzw. 3-(p-Acetoxybenzyl)-chroman-4-on (8) überführen.

2.2. Physikalische Eigenschaften

Die Verbindungen mit einer Doppelbindung zwischen C-3 und C-9 sind gelb, alle übrigen Verbindungen farblos. Das trans-Isomere 2 schmilzt bei höherer Temperatur als das cis-Isomere 4. Dieser Unterschied wurde auch bei analog gebauten Benzaltetralonen und -indanonen beobachtet und dürfte auf der ungleichen Symmetrie beruhen [9] [10a].

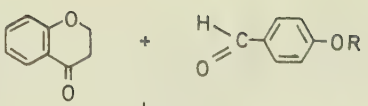
2.2.1. UV.-Spektren

Durch UV-Spektroskopie lassen sich die untersuchten trans- und cis-Benzalchromanone (= Homoisoflavone) leicht von den

---

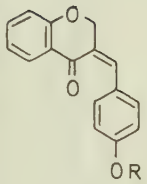
1) "Trans" bezieht sich auf die Stellung der Carbonylgruppe und des p-Methoxyphenylrestes zur Doppelbindung zwischen C-3 und C-9.

Formelschema I

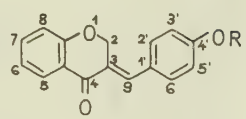


tr. HCl-Gas

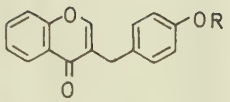
CH_3COOH



hν
Benzol



t-BuOK in
t-BuOH
Aether

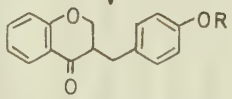


cis-HOMOISOFLAVON
R = CH_3 : 4

trans.-HOMOISOFLAVON
R = H : 1
R = CH_3 : 2
R = CH_3CO : 3

H_2/ Raney-Ni
Aethanol

BENZYLCHROMON
R = CH_3 : 5



HOMOISOFLAVANON
R = H : 6
R = CH_3 : 7
R = CH_3CO : 8

Benzylchromonen und den Benzylchromanonen (= Homoisoflavanonen) unterscheiden (vgl. Fig. 1, Tab. I.)

Die Homoisoflavone besitzen ein gekreuzt konjugiertes π-Elektronensystem, das sich über die gesamte Molekel erstreckt. Sie weisen zwei breite E.T. (electron transfer)-Banden [11a] zwischen 306 und 370 nm auf. Die längerwellige Bande wird im folgenden mit I, die andere mit II bezeichnet. Lage und Intensität beider Maxima sind abhängig vom Substituenten in 4'-Stellung. Die Verbindung 1 mit einer freien Hydroxygruppe absorbiert bei 367 nm. Durch Zugabe von NaOH zur äthanolischen Lösung wird sie quantitativ ionisiert. Bande I liegt nun bei 450 nm ($\Delta\lambda_I$ = 83 nm), Bande II bei 344 nm ($\Delta\lambda_{II}$ = 9 nm). Na-Acetat ist zu wenig basisch, um eine vollständige Dissoziation der Hydroxygruppe zu bewirken. Entsprechend findet man den grösseren Teil von Bande I bei 373 nm, einen geringeren bei 450 nm. Methyliert man die Hydroxygruppe, so verschieben sich, ähnlich wie bei Flavonen [12a], beide Maxima schwach hypsochrom ($\Delta\lambda_I$ = -4 nm, $\Delta\lambda_{II}$ = - 6nm bei 1). Im Acetylderivat 3 erscheinen beide Banden bei kürzeren Wellenlängen als in 5 ($\Delta\lambda_I$ = - 22nm, $\Delta\lambda_{II}$ = - 32 nm); die Intensität der Bande I hat abgenommen.

Bei der cis-Verbindung 4 fallen die Banden I und II praktisch zusammen. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen cis- und trans-Isomeren ist bei den untersuchten Homoisoflavonen ebenso wie bei den Benzaltetralonen und -indanonen [9] auf Grund des UV.-Spektrums nicht möglich.

Die Benzylchromone besitzen ebenfalls einen gekreuzt-konjugierten Chromophor, der sich aber nicht auf den Ring B erstreckt. Die Absorptionsmaxima von 5 liegen bei kürzeren Wellenlängen als die der obigen Verbindungen.

Am einfachsten sind die Verhältnisse bei den Homoisoflavanonen. Der Chromophor entspricht dem eines substituierten Acetophenons. Die Lage des Hauptabsorptionsmaximums lässt sich

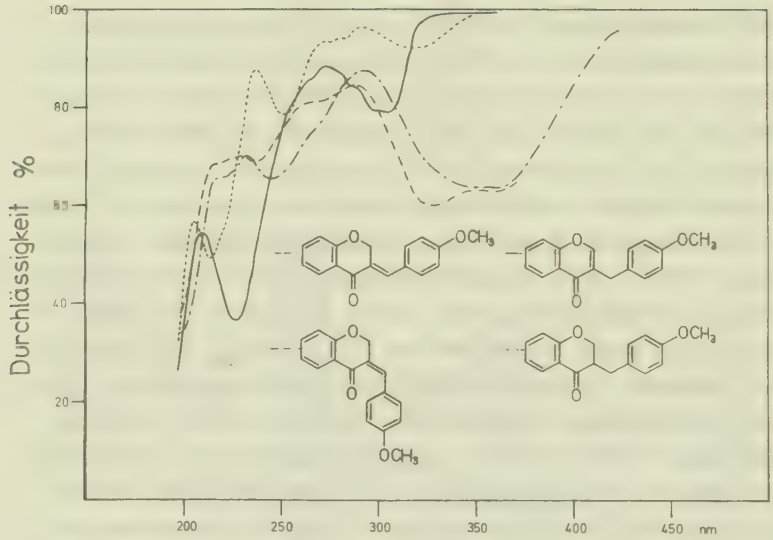


Fig. 1 UV.-Absorptionsspektren von

— — — trans-3-Anisal-chroman-4-on (2)

—·—·— cis-3-Anisal-chroman-4-on (4)

——— 3-Anisyl-chromon-(4) (5)

····· 3-Anisyl-chroman-4-on (7)

$c = 10^{-5}$ m in Äthanol

Die Versuche wurden mit 1 cm-Küvetten durchgeführt.

Tabelle I: UV.-Absorptionsmaxima in Äthanol

	Verbindung	Substituent in 4'	Zusatz zur aethanol. Lösung	nm log ε						Bande II		Bande I	
HOMOISOFLAVONE													
△trans	1	OH	--	215sh	(4,35)	239	(4,27)	266sh	(4,10)	335	(4,40)	367	(4,41)
			NaOAc			241	(4,18)	269	(4,16)	335	(4,30)	373	(4,32)
												450	(4,18)
			NaOH					273	(4,28)	344	(3,86)	450	(4,65)
	2	OCH_3	--	218	(4,22)	238	(4,21)	268sh	(3,96)	329	(4,35)	363	(4,30)
	3	OAc	--	224	(4,29)					303	(4,35)	345	(4,04)
△cis	4	OCH_3	--	220	(4,26)	244,5	(4,26)			352	(4,29)	358	(4,29)
BENZYLCHROMONE	5	OCH_3	--	227	(4,64)	266sh	(3,82)	298	(4,00)	305,5	(4,01)		
HOMOISOFLAVANONE	6	OH	--	214,5	(4,64)	251,5	(4,19)	278	(3,60)	285	(3,57)	319	(3,70)
	7	OCH_3	--	213,5	(4,48)	251	(4,02)	275	(3,46)	283,5	(3,40)	319,5	(3,54)

Ac = CH_3CO; sh = Schulter.

nach Scott abschätzen [11b]. Die für 6 und 7 gefundenen Werte stimmen gut mit dem berechneten von 253 nm überein.

2.2.2. NMR.-Spektren

Durch NMR.-Spektroskopie sind Homoisoflavone, -flavanone und Benzylchromone ebenfalls gut voneinander unterscheidbar. Charakteristisch sind die Signale der Protonen an C-2, C-3 und C-9 (vgl. Tab. II).

Bei den Homoisoflavonen sind die Methylenprotonen an C-2 allylisch mit dem Vinylproton an C-9 gekoppelt. Die Kopplungskonstante ist bei den trans-Verbindungen grösser als bei den cis-Verbindungen (ca. 1,8 resp. ca. 1,2 Hz). Die chemische Verschiebung des Methylendubletts beträgt in Deuterochloroform für die trans-Homoisoflavone rund 5,4 ppm, für die cis-Homoisoflavone rund 5,0 ppm. Dies steht im Einklang mit den benachbarten Phenoläther- und Doppelbindungsfunktionen. Das Triplett des Vinylprotons ist wegen einer Fernkopplung mit den aromatischen Protonen an C-2' und C-6' verbreitert. Die chemische Verschiebung der Signale dieser drei Protonen ist für die Zuordnung der Verbindungen zur cis- oder trans-Reihe sehr wichtig, doch soll darauf erst später eingegangen werden.

Die Protonen des Ringes B erscheinen als gestörtes AA'BB'-System, wobei die bei tieferem Feld auftretenden Signale den 2',6'-Protonen, die anderen den 3',5'-Protonen entsprechen [13]. Komplizierter sind die Verhältnisse im Ring A, dessen Protonensignale den obigen überlagert sind. Sie lassen sich mit Ausnahme derjenigen bei tiefstem Feld, welche vom Proton an C-5 herrühren, nicht ohne weiteres zuordnen.

Auch die Benzylchromone weisen ein Allylsystem auf. Für die zum Ring B benachbarten Methylenprotonen an C-9 findet man ein verbreitertes Singulett bei ca. 3,7 ppm, für das Vinylproton an C-2 ein Triplett bei ca. 7,3 ppm [2a].

Tabelle II: NMR.-Daten (δ-Werte in ppm; $\delta_{\text{Tetramethylsilan}} = 0$)

				*)	C-2	C-3	C-9	C-2',6' AA'BB'-System (J=8-9 Hz) Zentren bei	C-3',5'	C-4'
HOMOISO-FLAVONE	1	60MHz	$(CD_3)_2SO$		5,43 (2H) d(J~1,8 Hz)		7,70 (1H) t(J~1,8 Hz)	7,35	6,90	(>10,00)
△trans	2	60MHz	$(CD_3)_2SO$		5,46 (2H) d(J~1,8 Hz)		7,76 (1H) t(J~1,8 Hz)	7,48	7,07	3,86
	2	60MHz	$CDCl_3$		5,38 (2H) d(J~1,8 Hz)		7,85 (1H) t(J~1,8 Hz)	7,30	6,96	3,86
	3	60MHz	$CDCl_3$		5,31 (2H) d(J~1,8 Hz)		7,79 (1H) t(J~1,8 Hz)	7,32	7,13	2,30
△cis	4	60MHz	$CDCl_3$		4,99 (2H) d(J~1,2 Hz)		?	7,90	6,89	3,83
BENZYL-CHROMONE	5	60MHz	$CDCl_3$		?		3,75 (2H) s	7,19	6,80	3,76
	5	60MHz	C_6D_6		?		3,65 (2H) s,breit	7,07	6,70	3,31
HOMOISO-FLAVANONE	6	60MHz	$CDCl_3$		4,6-3,7(2H) m	3,4-2,4 (3H) m		7,08	6,79	6,10**)
	7	60MHz	$CDCl_3$		4,6-3,8(2H) m	3,4-2,4 (3H) m		7,15	6,83	3,79
	8	60MHz	$CDCl_3$		4,6-3,7(2H) m	3,4-2,4 (3H) m		7,21	6,98	2,26

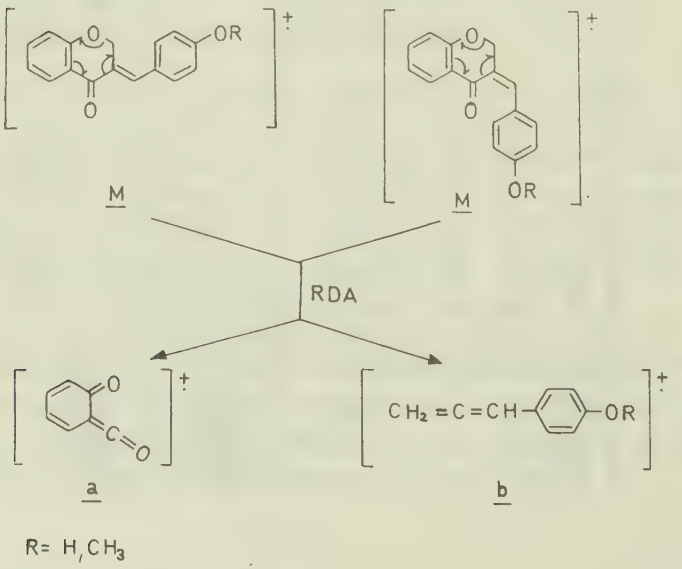
*) Protonen an C-5 bis C-8: Signale zwischen 8,5 und 6,6 ppm .
**)austauschbar mit D_2O.

Die Homoisoflavanone sind durch ein wesentlich komplizierteres Signalmuster gekennzeichnet. Alle fünf Protonen der C-Atome Nr. 2, 3 und 9 sind miteinander gekoppelt. Ein Multiplett zwischen 4,6 und 3,7 ppm (2H) entspricht der Lage nach den Methylenprotonen an C-2, ein zweites zwischen 3,4 und 2,4 ppm (3H) dem Methinproton an C-3 und den benzylischen Methylenprotonen an C-9.

2.2.3. Massenspektren

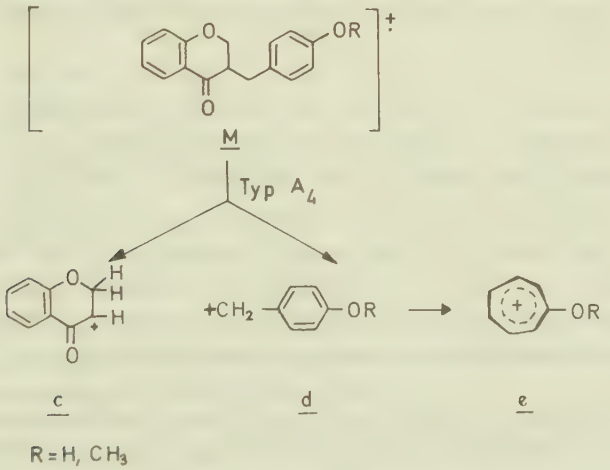
Die Massenspektren der homoisoflavonoiden Verbindungen zeigen eine Reihe charakteristischer Signale, deren Intensität von der Art und der Anzahl der Substituenten abhängt (vgl. auch hinten).

Bei den Homoisoflavonen bildet das Molekel-Ion M den "base peak". In Analogie zum Zerfall flavonoider Verbindungen wurde für die Homoisoflavone [2b] eine Typ D- oder retro-Diels-Alder Fragmentierung [14a] postuliert, welche zu den Bruchstücken a und b führt:



Dies ist allerdings nicht der einzige mögliche Zerfallsmechanismus. Man findet nämlich neben a das viel intensivere Schlüsselbruchstück a + 1 (vgl. Tab. III). Dieses entsteht offenbar durch eine Spaltung mit gleichzeitiger Wasserstoffübertragung, wie sie auch bei flavonoiden Verbindungen beobachtet wurde [15]. Neben dem Signal für b erkennt man ein ebenfalls recht intensives für ein Fragment b-1. Eine weitere Spitze tritt bei M-1 auf. Für Homoisoflavone mit einer Methoxygruppe ist die Abspaltung eines Methylradikals typisch (vgl.[16]).

Die Homoisoflavanone können nach dem Typ A_4-Mechanismus [14b] fragmentieren, was die Bruchstücke c und d ergibt:



Das sehr stabile Benzylkation d resp. Tropyliumion e bildet den "base peak" (vgl. Tab. III). Interessant ist das Signal für ein Fragment c+1. Auch hier muss man eine mit einer Wasserstoffübertragung gekoppelte Spaltung annehmen; der Mechanismus ist jedoch nicht geklärt. Auch bei Homoisoflavanonen werden retro-Diels-Alder-Bruchstücke beobachtet, doch ist ihre Intensität i. a. gering.

Tabelle III: Massenspektren von 2, 4 und 7

m/e	Fragment	2 %	4 %	m/e	Fragment	7 %
267	M+1	19	22	269	M+1	2
266	M	100	100	268	M	17
265	M-1	50	52	267	M-1	2
251	M-15	18	17			1
223	M-15-28	7	6			
147	b+1	7	6			
146	b	63	58	148	c+1 (b)	5
145	b-1	30	30	147	c (b-1)	7
131	b-15	30	32	133	148-15	2
121	a+1	88	95	121	d (a+1)	100
120	a	4	3			
103	b-15-28	43	33			

3. Chromanone als Modelle für das Substitutionsmuster

3.1. Synthesen

Auf Grund von Vorversuchen war zu vermuten, dass in mehreren homoisoflavonoiden Verbindungen, die wir aus Eucomis punctata L'HERIT. isolierten, Ring A sauerstoffhaltige Substituenten in den Stellungen 5, 7 und 8 enthielt. Ein solches Substitutionsmuster ist bei einer Reihe flavonoider Verbindungen gefunden worden. Analog substituierte Chromanone, welche als Zwischenprodukte für eine Homoisoflavonsynthese benötigt wurden, sind dagegen bisher nicht beschrieben worden. Sie sollten am bequemsten durch Para-Oxidation [12b] von

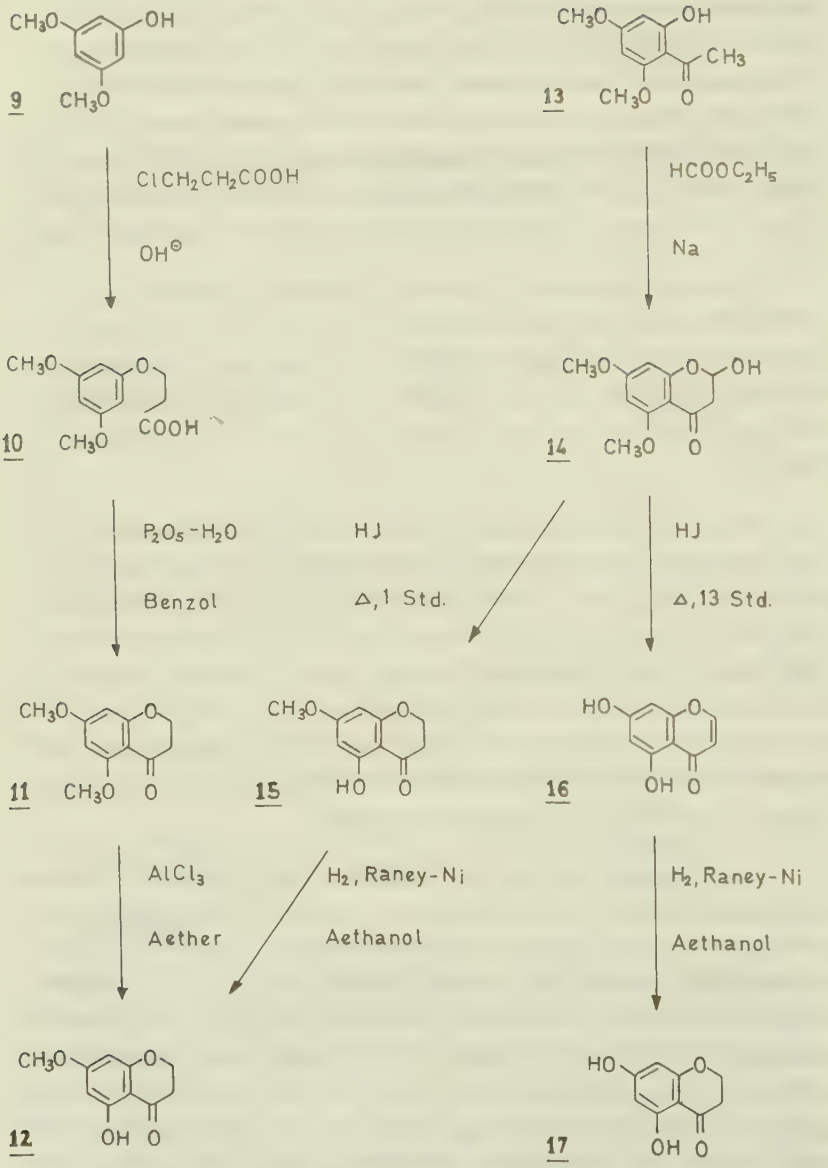
5-Hydroxy-7-methoxy-chroman-4-on (12) erhältlich sein. 12 kann man durch Methylierung von 5,7-Dihydroxy-chroman-4-on (17) herstellen [17]. Wir wählten die zwei im Formelschema II angegebenen Synthesewege. Der erste führt von Phloroglucindimethyläther (9) zu 5,7-Dimethoxy-chroman-4-on (11) [2c] [18]. Die partielle Entmethylierung von 11 mit $AlCl_3$ in Äther ergab 12. Das Reaktionsgemisch enthielt neben 33,5 % 12 noch 24,5 % 11, welches chromatographisch abgetrennt wurde.

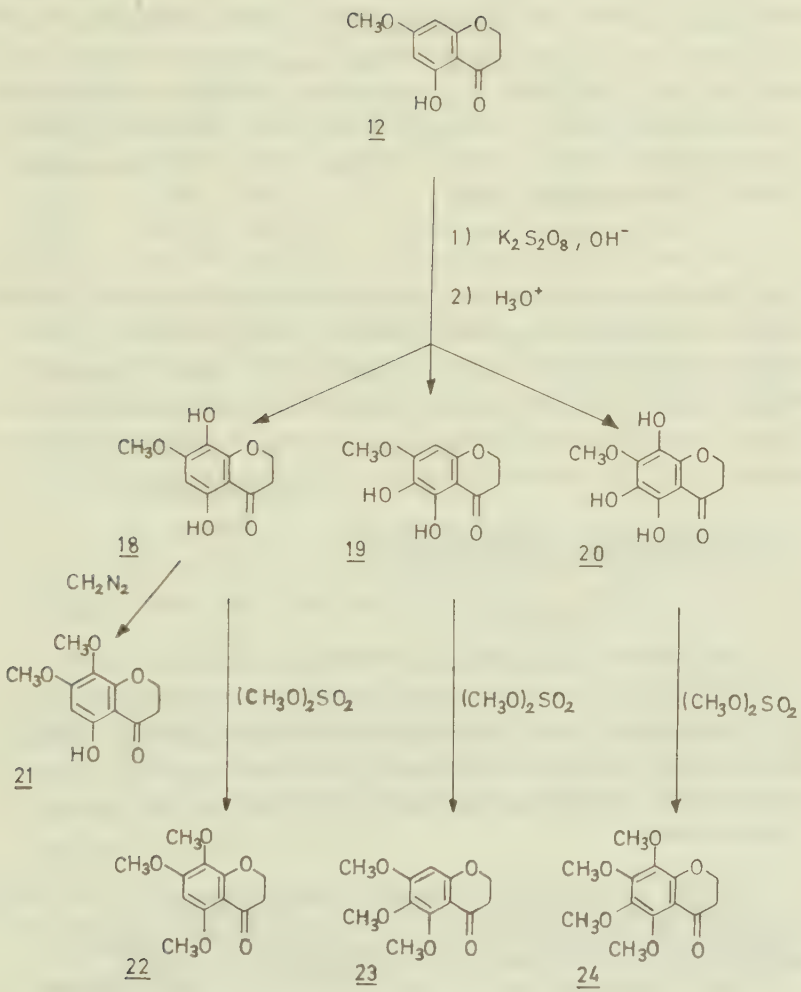
Bessere Ausbeuten lieferte die zweite Synthese [19]. Durch Variation der Reaktionszeit kann 2-Hydroxy-5,7-dimethoxy-chroman-4-on (14) selektiv in 5-Hydroxy-7-methoxy-chromon (15) oder in 5,7-Dihydroxy-chromon (16) übergeführt werden. Katalytische Hydrierung von 15 resp. 16 ergab 12 bzw. 17.

Bei der Oxidation von 12 mit Persulfat in basischer Lösung entstand als Hauptprodukt 5,8-Dihydroxy-7-methoxy-chroman-4-on (18). Durch Behandlung mit Diazomethan in Methanol-Äther-(2:1) ging 18 in 7,8-Dimethoxy-5-hydroxy-chroman-4-on (21) über. Trotz Verwendung eines relativ polaren Lösungsmittels reagierte die Hydroxygruppe an C-5 praktisch nicht. Nach Schönberg und Mustafa [20] sollte eine phenolische Hydroxygruppe in peri-Stellung zu einer Carbonylgruppe in Gegenwart von Methanol methyliert werden.

Die Trennung der bei der Oxidation entstandenen Produkte bereitete gewisse Schwierigkeiten. Einfacher gestaltete sie sich nach Methylierung der Hydroxygruppen. Wurde das Oxidationsgemisch direkt mit Dimethylsulfat und Na_2CO_3 in heissem Aceton methyliert, so erhielt man drei Produkte. Nach Chromatographie an Kieselgel wurde 5,7,8-Trimethoxy-chroman-4-on in reinen Kristallen erhalten. Bei den zwei anderen, als Gemisch isolierten Verbindungen handelte es sich nach den NMR.- und Massenspektren um das isomere 5,6,7-Trimethoxy-chroman-4-on (23) und das 5,6,7,8-Tetramethoxy-chroman-4-on (24).

Formelschema II




12
1) $K_2S_2O_8$, OH^-
2) H_3O^+
18
19
20
CH_2N_2
21
$(CH_3O)_2SO_2$
$(CH_3O)_2SO_2$
$(CH_3O)_2SO_2$
22
23
24

Dies bedeutet, dass unter den basischen Oxidationsbedingungen die Bindung zwischen dem Ringsauerstoff und C-2 gespalten wird und eine Isomerisierung eintritt. Eine analoge Isomerisierung unter dem Einfluss von HJ wurde zuerst von Wessely und Moser bei Flavonen beobachtet [21]. Später fand man sie mehrfach auch bei anderen Flavonoiden. Flavanone isomerisieren teilweise schon in schwach saurem oder basischem Milieu. In fast allen Fällen erwies sich das 5,6,7-trisubstituierte Isomere als stabiler [12c].

Das Auftreten von 24 beweist, dass im vorliegenden Fall eine Isomerisierung bei der Oxidationsreaktion erfolgt. Eine zusätzliche Isomerisierung unter den milderen basischen Bedingungen der Methylierung kann zwar nicht ausgeschlossen werden [12d], ist aber weniger wahrscheinlich. Methyliert man analog strukturierte Homoisoflavanone unter gleichen Bedingungen , so isomerisieren sie nicht (siehe weiter unten).

3.2. Physikalische Eigenschaften

3.2.1. UV.-Spektren in Äthanol (vgl.Tab. IV)

Die intensivste Absorptionsbande verschieden substituierter Chroman-4-one liegt ziemlich genau dort, wo man sie für analog substituierte Acetophenonderivate erwartet [11b]. Man beobachtet bei zunehmendem Methylierungsgrad der Hydroxygruppen eine schwache hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums.

Chromanone mit einer freien Hydroxygruppe an C-5 bilden mit $AlCl_3$ einen Komplex [12e] [22]. Dies führt zu einer bathochromen Verschiebung des Maximums um rund 20 nm.

Einzig die zur Carbonylgruppe para-ständige 7-Hydroxygruppe ist so sauer, dass sie schon durch Na-Acetat ionisiert wird [12f]. Deshalb erscheint das Hauptmaximum von 17 nach Zugabe von Na-Acetat bei 326 nm ($\Delta\lambda$ = + 38 nm).

Tabelle IV: UV.-Absorptionsmaxima in Äthanol

Verbindung	Substituent an C-5	C-7	C-8	λber. nm	λgef. nm	+ $AlCl_3$ λgef. nm	Δλ nm
17	OH	OH	H	285	290	307	+17
12	OH	OCH_3	H	285	287	305	+18
11	OCH_3	OCH_3	H	285	283	283	0
18	OH	OCH_3	OH	292	292	310	+18
21	OH	OCH_3	OCH_3	292	288	307	+19
22	OCH_3	OCH_3	OCH_3	292	284,5	284,5	0

3.2.2. NMR.-Spektren

Im folgenden wird das Spektrum von 5,7,8-Trimethoxychroman-4-on (22) eingehender analysiert. Es soll als Beispiel dienen (vgl. Fig. 2, 3).

In Deuterochloroform treten zwischen 3,94 und 3,80 ppm die Singulette der drei Methoxygruppen, bei 6,12 ppm das Singulett des einzelnen aromatischen Protons und bei 4,52 resp. 2,73 ppm zwei Triplette mit der Kopplungskonstanten J = 6,5 Hz auf, die den Methylenprotonen an C-2 bzw. C-3 zuzuordnen sind.

Aufschlussreich ist das im anisotropen Lösungsmittel Deuterobenzol aufgenommene Spektrum. Die Verschiebung der Methoxysignale ist für die Aufklärung des Substitutionsmusters besonders wertvoll: ist eine aromatische Methoxygruppe in beiden ortho-Stellungen von sauerstoffhaltigen Substituenten flankiert, so ändert sich die Lage ihres Signals nur geringfügig. Befindet sich jedoch in ortho-

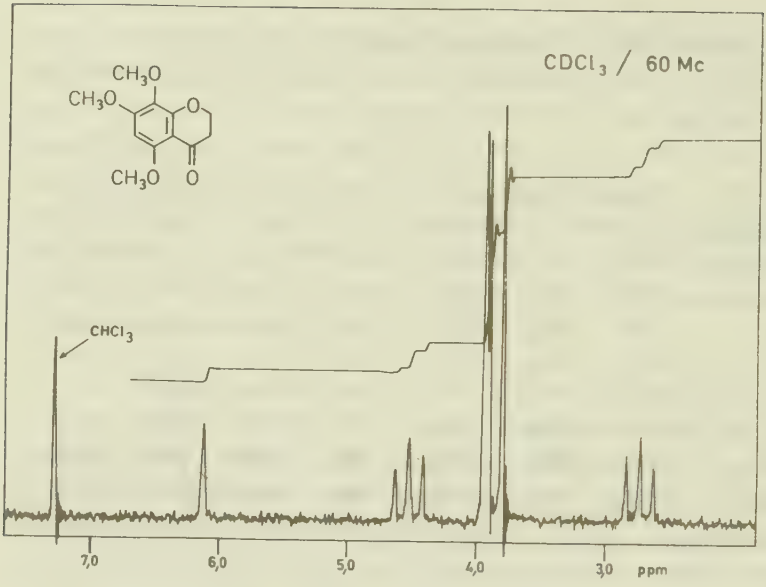


Fig. 2 NMR.-Spektrum von 5,7,8-Trimethoxy-chroman-4-on (22) in $CDCl_3$ (60 MHz)

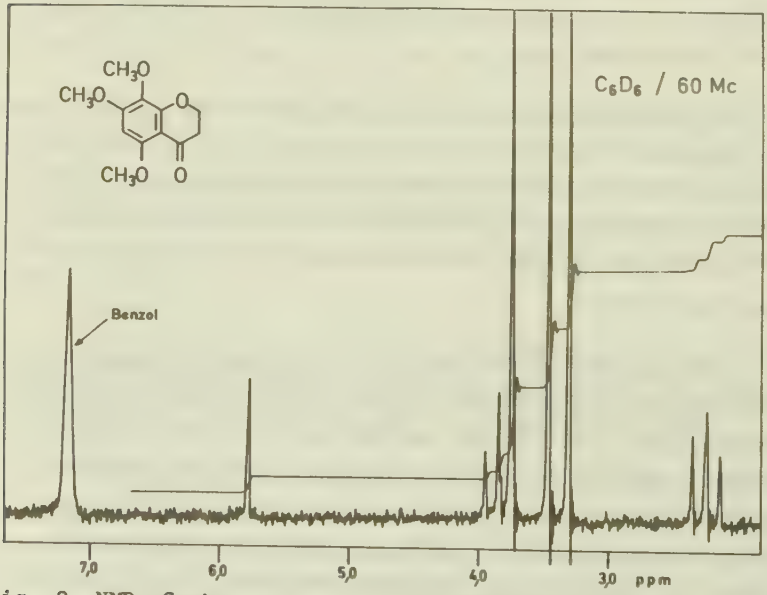


Fig. 3 NMR.-Spektrum von 5,7,8-Trimethoxy-chroman-4-on (22) in C_6D_6 (60 MHZ)

Position mindestens ein Wasserstoffatom, so verschiebt sich das Signal in charakteristischer Weise nach höherem Feld [23]. Bei 22 findet man die Signale der 5- und 7-Methoxygruppen bei 3,46 bzw. 3,30 ppm. Die Methoxygruppe an C-8 wird vom Deuterobenzol kaum beeinflusst.

Beim Isomeren 21 besitzt nur die 7-Methoxygruppe ein Wasserstoffatom als Nachbarn. Entsprechend verschiebt sich in Deuterobenzol nur ein einziges Signal nach höherem Feld (3,21 ppm).

3.2.3. Massenspektren

Auch hier sei das Spektrum von 22 als Beispiel herausgegriffen (vgl. Fig. 4). Den "base peak" bildet das Molekel-Ion m/e 238. Es spaltet erwartungsgemäss ein Methylradikal ab oder es erleidet einen retro-Diels-Alder-Zerfall [24]. Das Bruchstück m/e 209 entsteht vermutlich ebenfalls direkt aus dem Molekel-Ion. Auffällig ist die Serie von Signalen mit einer Differenz von m/e 14. Man kann sie erklären, wenn man ausgehend von den Fragmenten m/e 209 und 195 je eine zweimalige Abspaltung von CO (m/e 28) annimmt.

3.2.4. IR.-Spektren

Im Spektrum von 22 erkennt man bei ca. 2930, 2850 und 2830 cm^{-1} Banden für die C-H-Streckschwingungen (vgl. Fig. 5). Aromatenbanden treten bei 1599, 1573 und 1499 cm^{-1} auf. Die Lage der Carbonylgruppe bei 1679 cm^{-1} und die Bande bei 1573 cm^{-1} sind typisch für eine Ketofunktion, die mit einem Benzolkern konjugiert ist [25]. Die Bande bei 1374 cm^{-1} rührt vermutlich von den C-H-Deformationsschwingungen der Methoxygruppen her. Im Fingerprintgebiet befinden sich zwischen 1300 und 1200 cm^{-1} und oberhalb 1000 cm^{-1} Banden, die den asymmetrischen bzw. symmetrischen =C-O-C-Streckschwingungen der Ätherfunktionen entsprechen. Die Bande bei 810 cm^{-1} dürfte der Deformationsschwingung des einzelnen aromatischen Protons entsprechen.

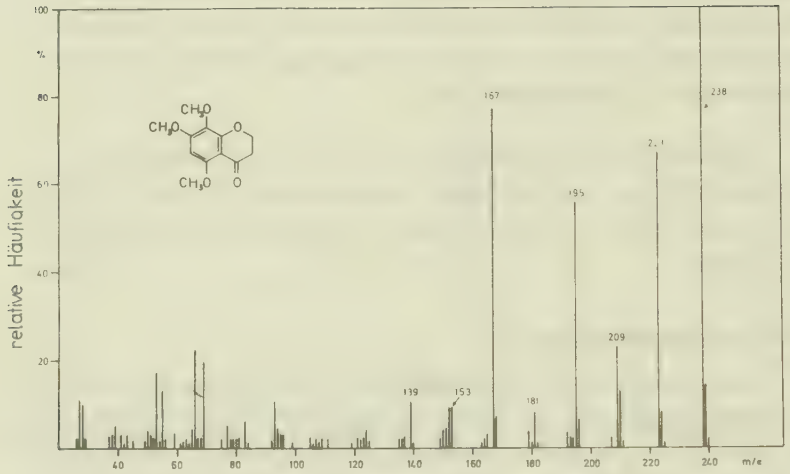


Fig. 4 Massenspektrum von 5,7,8-Trimethoxy-chroman-4-in (22)

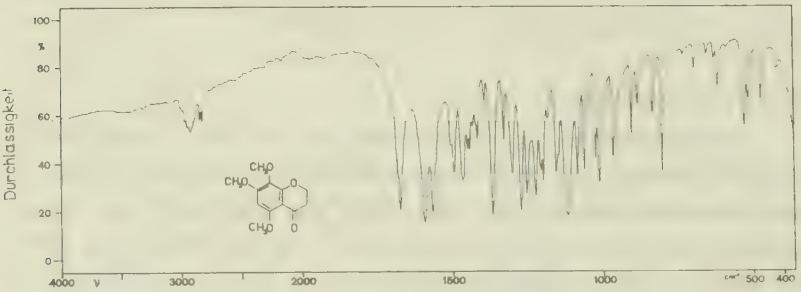


Fig. 5 IR.-Spektrum von 5,7,8-Trimethoxy-chroman-4-on (22) in KBr.

4. Synthese und spektrale Eigenschaften von Homoisoflavonen und -flavanonen

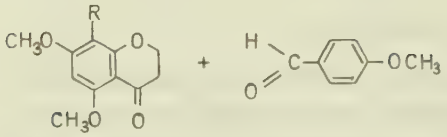
4.1. Synthesen (vgl. Formelschema III)

Die Kondensation von 11 mit Anisaldehyd in Eisessig und trockenem Chlorwasserstoff führt zum bekannten 3-Anisal-5,7--dimethoxy-chroman-4-on (5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavon oder Di-O-methyl-eucomin) (25) [1] [2d]. Auf analogem Wege wurde nun aus 22 das neue 3-Anisal-5,7,8-trimethoxy-chroman-4-on (5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavon) (26) bereitet. Es kristallisierte aus Aceton in gelben Kuben vom Smp. 147 - 148°. Katalytische Hydrierung von 25 resp. 26 mit Raney-Ni in Äthanol ergab 3-Anisyl-5,7-dimethoxy-chroman-4-on (5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavanon) (28) bzw. 3-Anisyl-5,7,8-trimethoxy-chroman-4-on (5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon) (29), welche in der Literatur nicht beschrieben sind. Während 28 bisher nicht kristallisierte, wurde 29 aus Chloroform-Cyclohexan-(1:20) in prakt. farblosen Kristallen vom Smp. 99 - 100° erhalten.

Bei der Kondensation von 22 mit Anisaldehyd bildete sich neben dem erwarteten trans-5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (26) eine geringe Menge des cis-Isomeren 27. Um abzuklären, ob dies auf eine säurekatalysierte Isomerisierung zurückzuführen sei [9] [10b], wurde das reine trans-Isomere 26 mit HCl in Eisessig behandelt. Nach vier Tagen lag ein Gemisch vor, das nach dem NMR.-Spektrum rund 20 % cis-Isomeres 27 enthielt. Das Isomere mit einer endocyclischen 2,3-Doppelbindung konnte weder im NMR.- noch im UV.-Spektrum nachgewiesen werden.

27 wurde nie völlig rein erhalten. Trotz mehrmaliger chromatographischer Trennung an Kieselgel fand man auf den Dünnschichtplatten neben 27 immer auch den Flecken von 24. Ferner zeigte sich, dass Proben von 27, die nach dem NMR.-

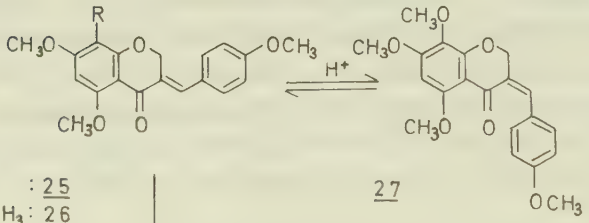
Formelschema III



R = H : 11
R = OCH_3 : 22

tr. HCl - Gas

CH_3COOH

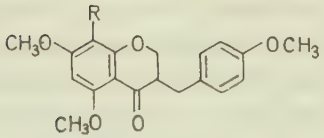


27

R = H : 25
R = OCH_3 : 26

H_2, Raney - Ni

Aethanol



R = H : 28
R = OCH_3 : 29

Spektrum ($CDCl_3$) einen Reinheitsgrad von mindestens 95 % aufwiesen, nach Abdampfen des Lösungsmittels überwiegend aus dem trans-Isomeren 26 bestanden. Diese Befunde deuten darauf hin, dass 27 leicht in das thermodynamisch stabilere 26 übergeht.

Im folgenden werden die spektralen Eigenschaften der synthetischen Verbindungen besprochen.

4.2. Spektrale Eigenschaften

4.2.1. trans- und cis-5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (26) und (27)

Das UV.-Spektrum von 26 in Äthanol lässt ein Maximum bei 209 nm (log ε = 4,59), eine Schulter bei 230 nm (4,32) und eine breite Bande bei 343 nm (4,50) erkennen. Die E.T.-Bande bei 343 nm rührt von der mit der gesamten Molekel konjugierten Ketogruppe her [11].

Die Signale der NMR.-Spektren von 26 in Deuterochloroform und Deuterobenzol (Fig. 6, 7) lassen sich leicht interpretieren, wenn man von den Spektren von 2 und 22 ausgeht. Ihre Zuordnung ist aus Tab. VII ersichtlich.

Interessant ist ein Vergleich mit den NMR.-Spektren des cis-Isomeren 27. Wegen der magnetischen Anisotropie der Carbonylgruppe erscheint bei 26 das Triplett des Vinylprotons an C-9 bei besonders tiefem Feld, bei 27 dagegen der linke Teil des AA'BB'-Systems (Protonen an C-2',6').

Bei beiden Verbindungen wird in Deuterobenzol eine Verschiebung von drei Methoxysignalen nach höherem Feld induziert. Das Signal der 5-Methoxygruppe erscheint wegen der benachbarten Carbonylfunktion bei weniger hohem Feld als die beiden andern Signale. Dasjenige der Methoxygruppe an C-8 ändert seine Lage nur unwesentlich.

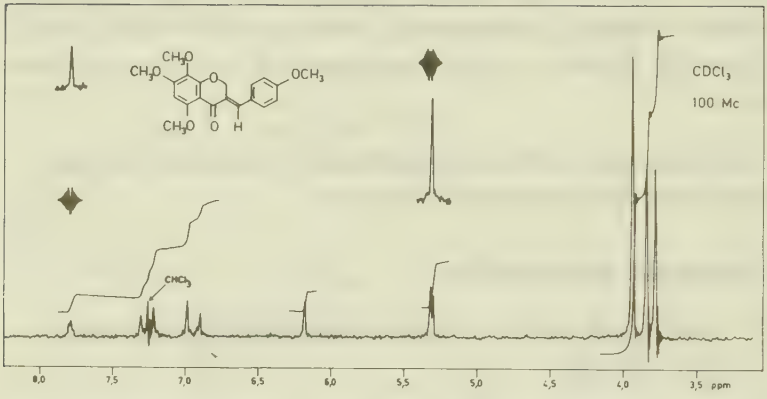


Fig. 6 NMR.-Spektrum von trans-5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (26) in $CDCl_3$ (100 MHz) (Einstrahlversuch)

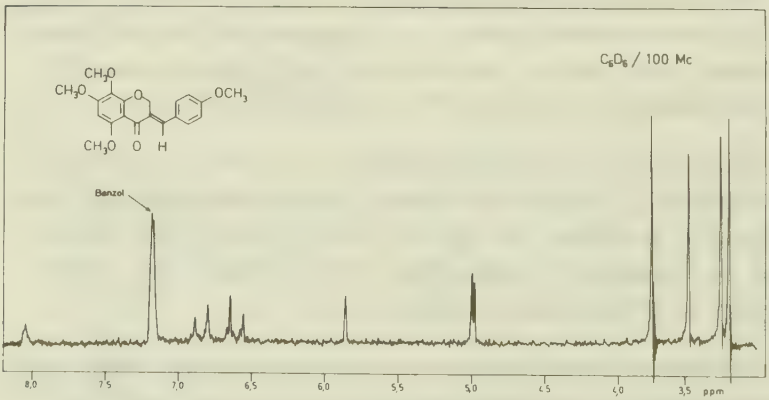


Fig. 7 NMR.-Spektrum von trans-5,7,8-4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (26) in C_6D_6 (100 MHz)

Ausgewählte NMR.-Daten (δ-Werte in ppm)

	C-2',6'	C-3',5'	C-2	C-3
26 Δ_{trans}	AA'BB'	(J=8-9 Hz)	d(J~1,7 Hz)	t(J~1,7 Hz)
60 MHz $CDCl_3$	7,28	6,95	5,32	7,80
60 MHz C_6D_6	6,90	6,63	5,03	8,06
27 Δ_{cis}			d(J~1,1 Hz)	t(J~1,1 Hz)
60 MHz $CDCl_3$	7,89	6,86	4,95	6,76
60 MHz C_6D_6	8,00	6,72	4,55	6,30

Im Massenspektrum bildet das Molekel-Ion m/e 356 den "base peak". Abspaltung eines Methylradikals ergibt das Bruchstück m/e 341, retro-Diels-Alder-Fragmentierung die Teilchen m/e 146 und m/e 210. Wie in 22 findet man die für den Chromanonteil typischen Fragmente m/e 209, 195, 181, 167, 153 und 139.

Im IR.-Spektrum (KBr; Fig. 8) stösst man im Bereich der C-H-Streckschwingungen für aromatische und aliphatische Wasserstoffatome auf Banden bei ca. 3000, 2980, 2955, 2935 und 2840 cm^{-1}. Die Carbonylbande erscheint bei 1668 cm^{-1}, also bei niedrigerer Wellenzahl als in 22. Durch die zusätzliche Konjugation zum Ring B hat sich der Doppelbindungscharakter der Ketogruppe weiter verringert. Bei 1581 und 1569 cm^{-1} weist eine starke Doppelbande ebenfalls auf die Konjugation zweier aromatischer Systeme mit einer Carbonylgruppe hin. Um 1600 und 1500 cm^{-1} liegen ausgeprägte Aromatenbanden. Banden zwischen 1300 und 1200 cm^{-1} und oberhalb 1000 cm^{-1} sind gut mit den verschiedenen aromatischen Ätherfunktionen vereinbar. Zwei mittlere Banden bei 845 und 828 cm^{-1} und eine starke bei 800 cm^{-1} stammen vermutlich von C-H-Deformationsschwingungen der

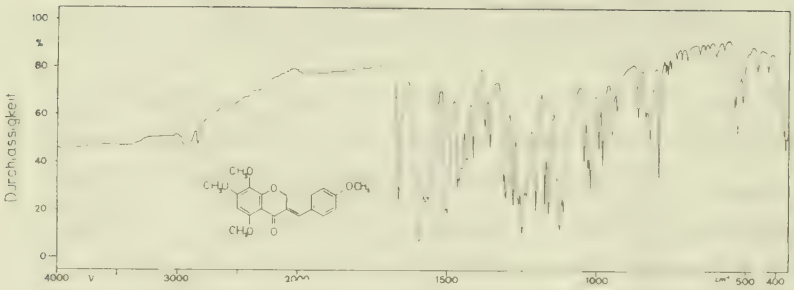


Fig. 8 IR.-Spektrum von trans-5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (26) in KBr

aromatischen Protonen im para-disubstituierten Ring B und an C-6 im Ring A.

4.2.2. 5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon (29)

Das UV.-Spektrum von 29 in Äthanol lässt ein Maximum bei 210 nm (log ε = 4,52), eine Schulter bei 236 nm (4,23) und weitere Maxima bei 285 nm (4,33) und 325 nm (3,77) erkennen.

Die NMR.-Daten (Fig. 9, 10, Tab. VII) sind mit denen von 7 und 22 vergleichbar. Auch im 100 MHz-Spektrum von 29 sind die Signale der aliphatischen Gerüstprotonen komplex. In Deuterochloroform findet man die Methylenprotonen an C-2 als Multiplett zwischen 4,45 und 4,05 ppm. Die Zuordnung der Signale zwischen 3,40 und 3,00 ppm (1H) resp. 3,00 und 2,55 ppm (2H) ist nicht von vornherein klar. Durch Einstrahlung bei 322 Hz lässt sich die Signalgruppe oberhalb 4 ppm zu einem leicht asymmetrischen AB-System vereinfachen. Dies lässt vermuten, dass die Signale um 3,22 ppm dem Methinproton an C-3 entsprechen. In Deuterobenzol sind wiederum die Signale für die Methoxygruppen an C-7 und C-4' am stärksten verschoben, dasjenige für die Gruppe an C-5 etwas weniger stark und das für die Gruppe an C-8 fast nicht.

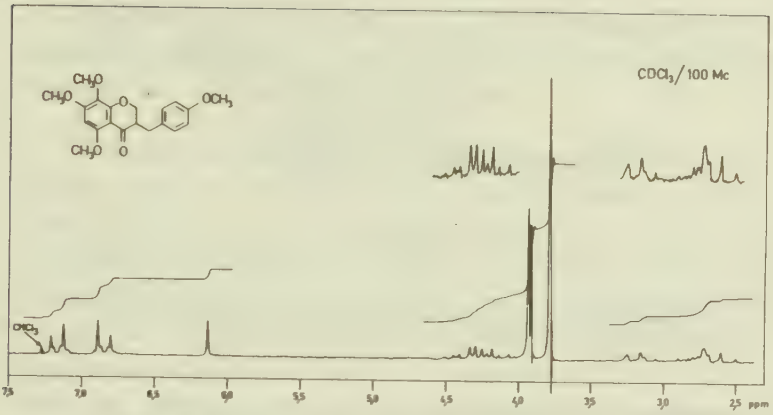


Fig. 9 NMR.-Spektrum von 5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon (29) in $CDCl_3$ (100 MHz)

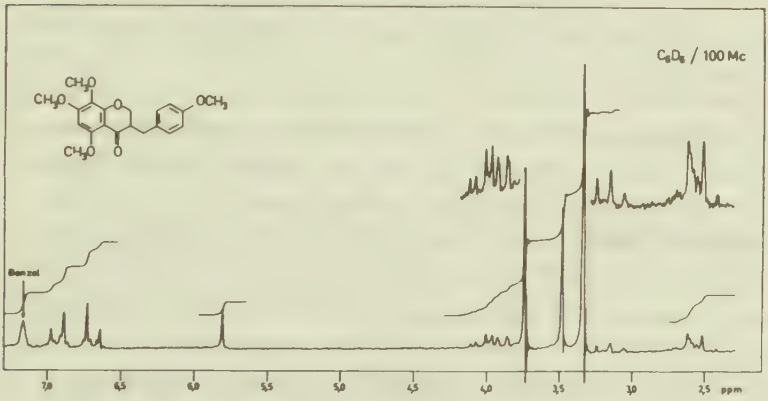


Fig. 10 NMR.-Spektrum von 5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon (29) in C_6D_6 (100 MHz)

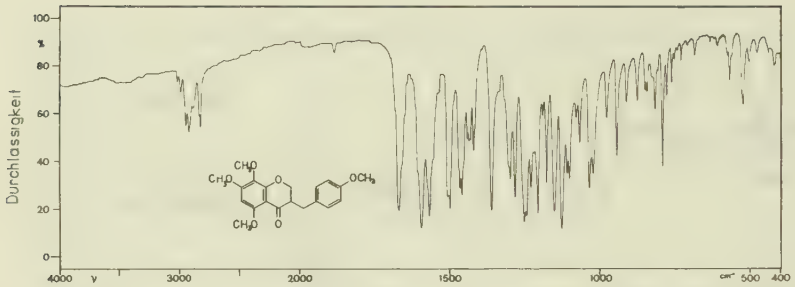


Fig. 11 IR.-Spektrum von 5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon (29) in KBr

Im Massenspektrum findet man das Molekel-Ion m/e 358 als "base peak". Für einen Typ A_4-Zerfall sprechen die Fragmente m/e 237 und m/e 121. Andererseits zeigt das Signal m/e 210, dass auch hier eine retro-Diels-Alder-Fragmentierung erfolgt. Wiederum stässt man auf die Bruchstücke m/e 209, 195, 181, 167, 153 und 139.

Im IR.-Spektrum (Fig. 11) erkennt man die Carbonylbande bei 1674 cm^{-1}. Aromatenbanden liegen bei rund 1600, 1580 und 1500 cm^{-1}. Verschiedene Schultern deuten darauf hin, dass es sich um mehrere überlagerte Schwingungen handelt. Banden zwischen 1300 und 1200 cm^{-1} und oberhalb 1000 cm^{-1} rühren mindestens zum Teil von =C-O-C-Schwingungen der Ätherfunktionen her. Die intensive Bande bei 796 cm^{-1} und die schwächere bei 819 cm^{-1} dürften den Protonen des para-disubstituierten Ringes B und dem einen aromatischen Proton im Ring A zuzuordnen sein.

4.2.3. 5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavon (trans) (5,7-Di-O-methyl-eucomin) (25)

Die Daten von 25 sind in der Dissertation von Böhler [2] ausführlich beschrieben. Eine Zusammenstellung der NMR.-Werte findet sich in Tab. VII.

4.2.4. 5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavanon (28)

Das Hauptabsorptionsmaximum des UV.-Spektrums in Äthanol liegt bei 283 nm (log ε = 4,31). Eine zweite Bande ist als Schulter bei 313 nm (3,66) versteckt.

Die 100 MHz-NMR.-Spektren in Deuterochloroform und Deuterobenzol (Tab. VII) sind denen von 29 sehr ähnlich. Allerdings findet man hier nur drei Methoxysignale, die in Deuterobenzol alle stark verschoben sind. Dafür entspricht das Signal um 6 ppm zwei aromatischen Protonen. In Deuterochloroform erscheint es als Singulett, während es in Deuterobenzol in ein AB-System aufgespalten ist. Die Kopplungskonstante $J \sim 2{,}5$ Hz zeigt an, dass die Protonen in meta-Stellung angeordnet sind.

Im Massenspektrum tritt das Methoxybenzylkation resp. Methoxytropyliumion m/e 121 als "base peak" auf, doch ist das Signal des Molekel-Ions m/e 326 fast ebenso intensiv. Man findet sowohl die retro-Diels-Alder-Bruchstücke m/e 180 und 148 als auch die um m/e 1 grösseren resp. kleineren Fragmente m/e 181 und m/e 147. Ferner erkennt man Signale für m/e 327 (M^+-H) und m/e 313 (M^+-CH_3).

Da 28 nicht kristallin war, wurde das IR.-Spektrum in Methylenchlorid aufgenommen, weshalb ein direkter Vergleich mit den obigen Spektren wenig sinnvoll ist.

5. Homoisoflavone und -flavanone aus Eucomis punctata L'HERIT.

5.1. Isolierung

Anfang 1967 bezogen wir von C. G. van Tubergen's Bloembollen- en Zaadhandel N. V. in Haarlem, Niederlande, Zwiebeln von Eucomis punctata L'HERIT. Sie wurden mit wässerigem Äthanol extrahiert, und die eingeengten Extrakte mit Petroläther und Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösungen wurden mit 2N Na_2CO_3-Lösung ausgezogen. In der Ätherphase fanden sich keine

neutralen flavonoiden Verbindungen. Dagegen enthielt der Na_2CO_3-Auszug eine ganze Reihe neuer phenolischer Homoisoflavone und -flavanone. Durch Säulenchromatographie (Sorptionsmittel: Kieselgel, Lösungsmittel: Methylenchlorid mit 0,5 - 5 % Methanol) liess sich eine Vortrennung in drei Gruppen erreichen (Tab. V).

Tabelle V

*) Rf	Isolierte Verbindungen	**) Verteilung in %	Substituenten in Stellung 5	7	8	4'	Bindung 3 - 9
0,75	41	5	OH	OH	OCH_3	OCH_3	C-C
	40	3	OH	OH	OCH_3	OCH_3	C=C (cis)
	39	3	OH	OH	OCH_3	OCH_3	C=C(trans)
0,45	33	53	OH	OH	OCH_3	OH	C-C
	30	12	OH	OH	OCH_3	OH	C=C(trans)
	42	9	OH	OH	H	OH	C=C(trans)
0,25	43	15	OCH_3	OH	H	OH	C-C

*) Dünnschichtchromatogramm: Kieselgel, CH_2Cl_2-CH_3OH-(96:4)
**) total isolierte Materialmenge: 1,3g/kg Zwiebeln.

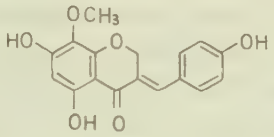
Die weitere Auftrennung gelang mit Hilfe der Säulenchromatographie, präparativer Schichtchromatographie und fraktionierter Kristallisation. Wegen der nahen Verwandtschaft der Verbindungen und der zum Teil geringen Materialmengen war es in mehreren Fällen schwierig, die Substanzen völlig rein zu gewinnen. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Schmelzpunkte der ganz reinen Präparate etwas höher liegen als die hier angegebenen. Immerhin liess sich massenspektrometrisch zeigen, dass der Anteil an Verunreinigungen in den meisten Fällen nur gering ist.

Neben den sieben angegebenen enthält Eucomis punctata noch weitere homoisoflavonoide Verbindungen, deren genaue Struktur aber wegen Materialmangel nicht aufgeklärt wurde.

5.2. Struktur der neuen Verbindungen

5.2.1. Punctatin

Punctatin kristallisierte aus Methanol-Wasser-(4:1) in orangefarbenen Kristallen, Smp. 189 - 190°. Die Verbindung ist optisch inaktiv. Auf Grund der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften besitzt Punctatin die Strukturformel 30.



30

Das UV.-Spektrum von 30 in Äthanol (Fig. 12) zeigt Schultern bei 212 und 229 nm. Eine breite Bande liegt bei 367 nm (log ε = 4,49). Nach Zugabe von $AlCl_3$ verschiebt sie sich um 29 nm nach 396 nm, was auf eine zur Carbonylgruppe periständige Hydroxygruppe in 5-Stellung hinweist. Eine Hydroxygruppe in 3-Stellung kann ausgeschlossen werden, da sie die Konjugation der Carbonylfunktion mit dem π-Elektronensystem des Ringes B verhindern würde. In diesem Fall müsste die Verbindung bei kürzerer Wellenlänge absorbieren. - Die Zugabe von Na-Acetat führt zu einer bathochromen Verschiebung von 32 nm nach 399 nm, was auf eine Hydroxygruppe in 7-Stellung deutet. Wie am Beispiel von 1 gezeigt wurde, wird eine Hydroxygruppe in 4'-Stellung unter dem Einfluss von Na-Acetat nur zum Teil ionisiert. Eine solche Gruppe dürfte demnach für die im Spektrum von 30 beobachtete Verschiebung nicht allein verantwortlich sein.

Das NMR.-Spektrum von 30 in $(CD_3)_2SO$ plus einem Tropfen $CDCl_3$ (Tab.VII) zeigt ein scharfes Singulett bei 12,60 ppm,

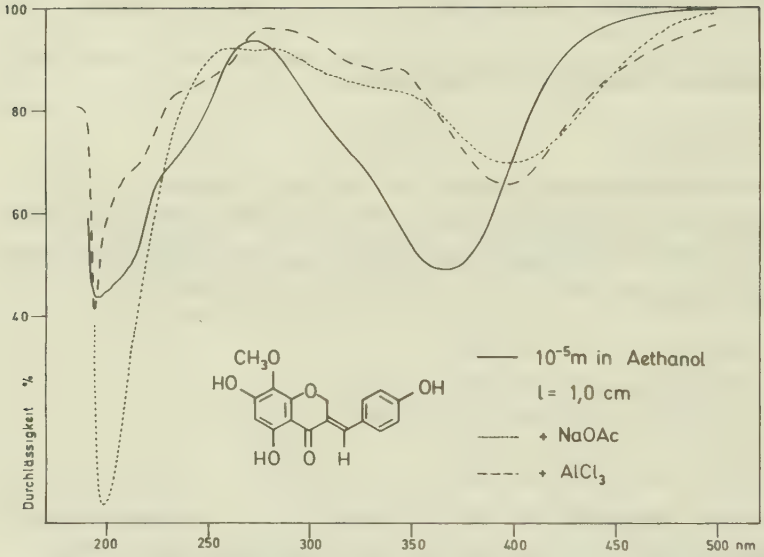


Fig. 12 UV.-Absorptionsspektren von Punctatin (30)

_____ 10^{-5} m 30 in Äthanol

..... 2,0 ml $2 \cdot 10^{-5}$m 30 in Äthanol plus 2,0 ml gesättigte Lösung von Na-Acetat in Äthanol

------- 2,0 ml $2 \cdot 10^{-5}$m 30 in Äthanol plus 2,0 ml 10-proz. Lösung von $AlCl_3$ in Äthanol

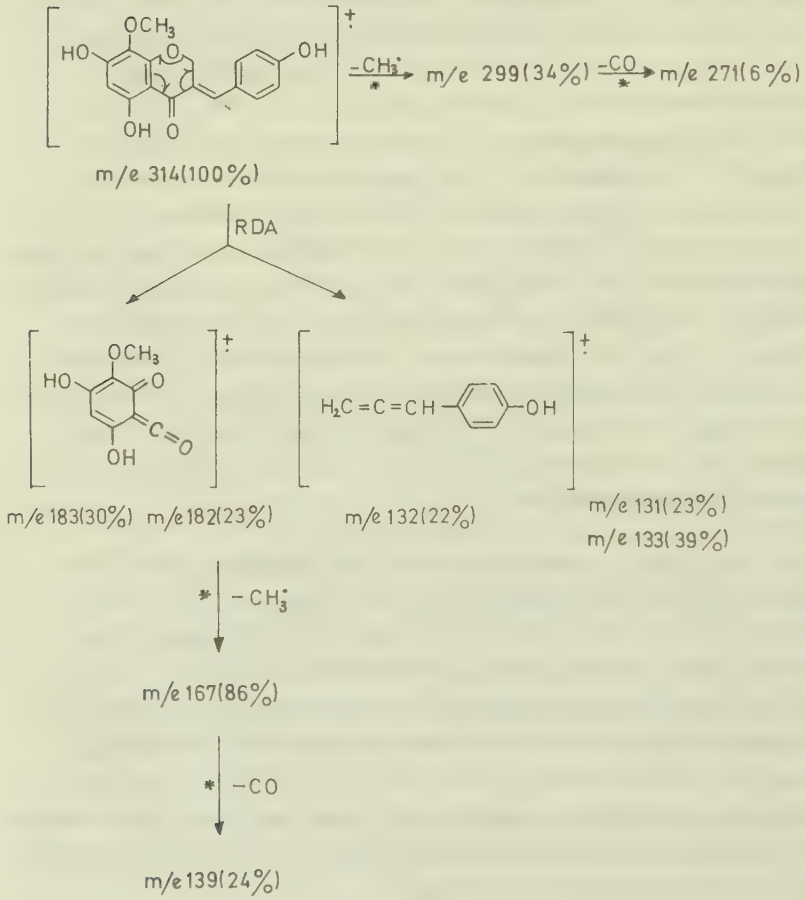
c der Messlösungen = 10^{-5}m

Die Versuche wurden mit 1 cm-Küvetten durchgeführt.

das der mit der Carbonylgruppe verbrückten 5-Hydroxygruppe zugeordnet wird. Zwei weitere Hydroxygruppen sind nach der Integrationskurve zwischen 10,8 und 9,9 ppm vorhanden. Die Signale sind allerdings so breit, dass sie beinahe im Untergrund verschwinden. Ein Triplett bei 7,69 ppm (J ~ 1,8 Hz, 1H) und ein Dublett bei 5,41 ppm (J ~ 1,8 Hz, 2H) lassen sich mit einem Allylsystem korrelieren. Auf Grund der chemischen Verschiebung wird das Dublett den Methylenprotonen an C-2, das Triplett dem Vinylproton an C-9 zugeordnet. Letzteres tritt bei sehr tiefem Feld auf, was auf eine trans-Anordnung des Ringes B bezogen auf die Carbonylgruppe schliessen lässt. Ein gestörtes AA'BB'-System mit Zentren bei 7,35 und 6,88 ppm (J ~ 9 Hz, 4H) entspricht den Protonen des para-disubstituierten Benzolringes B. Dass die 2',6'-Protonen bei 7,35 ppm und nicht bei tieferem Feld erscheinen, weist ebenfalls auf die trans-Geometrie hin. Die Signale dieser Protonen sind etwas verbreitert, was auf eine Fernkopplung mit dem seinerseits als auffällig breites Triplett erkennbaren C-9-Proton zurückzuführen ist. Ein Singulett bei 5,98 ppm (1H) ist als aromatisches Proton im Ring A zu deuten; ob es sich an C-6 oder C-8 befindet, lässt sich auf Grund dieses Spektrums nicht entscheiden. Das bei 3,64 ppm sichtbare Singulett (3H) entspricht einer Methoxygruppe, die mit dem Ring A oder B verbunden ist.

Der obere Wellenzahlbereich des IR.-Spektrums (KBr) ist geprägt durch die Absorption der Hydroxygruppen. Eine breite Bande befindet sich bei 3360 cm^{-1}, was auf eine Assoziation hindeutet. Unter einer verbreiterten Bande um 1632 cm^{-1} verbergen sich möglicherweise sowohl eine Carbonyl- als auch eine von ungesättigten Kohlenstoffatomen herrührende Schwingung. Die Lage der Carbonylbande lässt sich durch die Konjugation der Ketogruppe mit den aromatischen Ringen und durch eine Wasserstoffbrücke zur periständigen Hydroxygruppe erklären. Aromatenbanden liegen bei 1598 und 1504 cm^{-1}.

Im Massenspektrum ist das Molekel-Ion m/e 314 der "base peak" (vgl. Fig. 13). Es bestätigt die Summenformel $C_{17}H_{14}O_6$ für 30. Aus den verschiedenen Fragmenten geht klar hervor, dass sich die Methoxygruppe im Ring A und eine Hydroxygruppe an C-4' befindet:



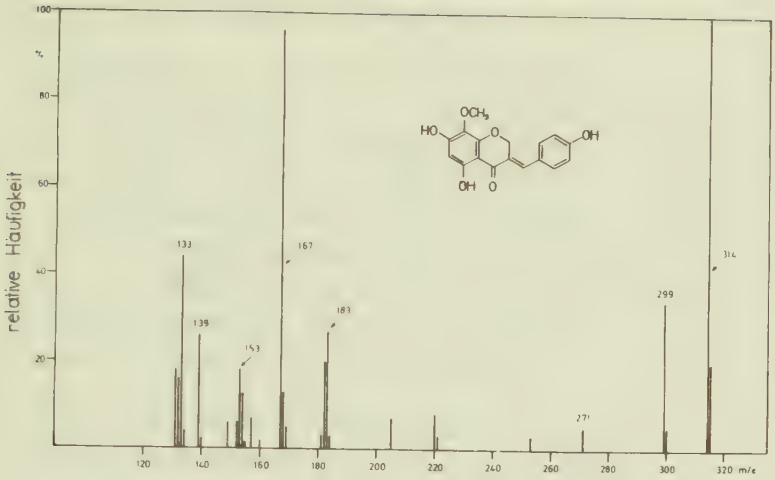
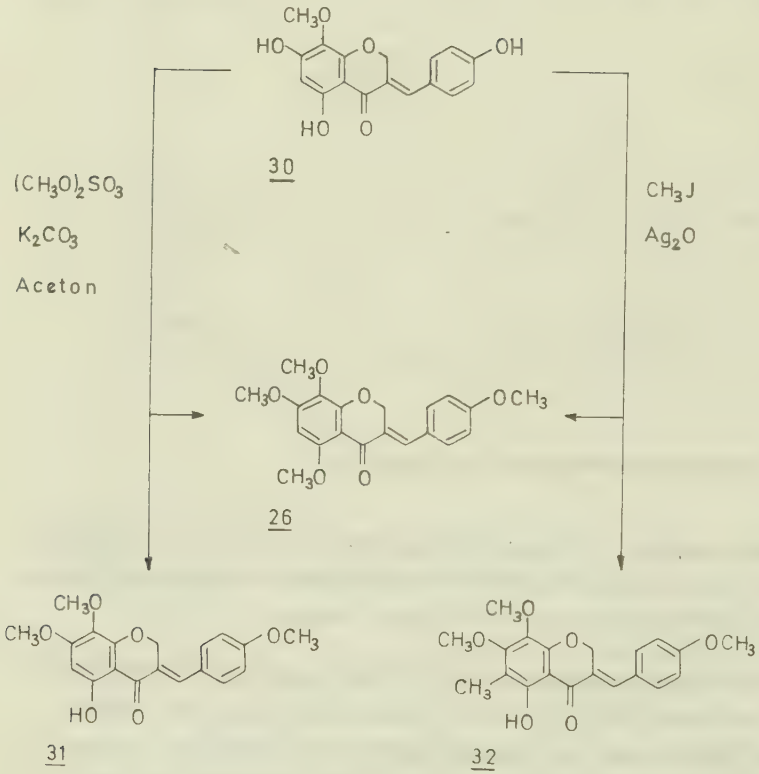


Fig. 13 Massenspektrum von Punctatin (30)

Bemerkenswert sind die Signale bei m/e 183, m/e 131 und m/e 133, die auf weitere Zerfallsmechanismen neben einer retro-Diels-Alder-Fragmentierung schliessen lassen.

Das isolierte Homoisoflavon 30 ist gegenüber verdünnten Säuren und Basen bei 23° stabil. Umsetzung von 30 mit einem geringen Ueberschuss an Dimethylsulfat und mit K_2CO_3 in Aceton in der Wärme ergab ein permethyliertes Derivat. Es war nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Dünnschichtchromatogramm, UV.-, NMR.- und IR.-Spektrum identisch mit dem auf S. 23 beschriebenen synthetischen 26. Insbesondere zeigt das aus dem natürlichen Homoisoflavon bereitete 26 im NMR.-Spektrum beim Uebergang von $CDCl_3$ zu C_6D_6 als Lösungsmittel die gleiche Verschiebung von drei Methoxysignalen nach höherem Feld. Eine Isomerisierung während der Methylierung von 26 kann ausgeschlossen werden, da Eucomnalin (6-Methoxy-5,7,4'-trihydroxy-homoiso-

Formelschema IV



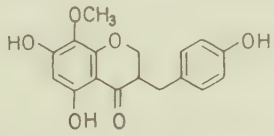
flavon) unter diesen Bedingungen nicht isomerisiert [26]. Als Nebenprodukt der Methylierung von 26 wurde 5-Hydroxy-7,8,4'-trimethoxy-homoisoflavon (31) erhalten.

Wurde 30 bei 28° mit einem Ueberschuss an Methyljodid und Silberoxid umgesetzt, so bildete sich neben 26 noch 5-Hydroxy-6-methyl-7,8,4'-trimethoxy-homoisoflavon (32). Das UV.-Spektrum von 32 in Äthanol zeigt eine bathochrome Verschiebung des Hauptmaximums von 362 nm nach 383 nm unter dem Einfluss von $AlCl_3$. Im NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) ist das Signal für das einzelne aromatische Proton verschwunden; dafür erkennt man ein Singulett bei 2,08 ppm (3H), was mit einer Methylgruppe an einem aromatischen Kern vereinbar ist.

Eine C-Methylierung neben C-Methylierung ist bei Flavonoiden mehrfach beobachtet worden. Sie erfolgt nur bei Verbindungen mit zwei freien Hydroxygruppen in 5- und 7-Stellung, und zwar ausschliesslich an C-6 [12g]. Das Auftreten der Kernmethylierung spricht für die 8-Stellung der Methoxygruppe in 30, was mit den NMR.-Spektren von 26 im Einklang ist.

5.2.2. 3,9-Dihydro-punctatin (33)

Dieser Stoff ist das Hauptflavonoid von Eucomis punctata L'HERIT. Es bildet blass gelbe Kristalle vom Smp. 204 - 206°, $[\alpha]_D^{24} = -37° \pm 2°$ (Dioxan). 33 unterscheidet sich von 30 nur durch eine Einfachbindung zwischen C-3 und C-9.



33

Für die chromatographische Trennung wirkt sich dieser Unterschied in sehr geringem Masse aus, da das Verhalten der Verbindungen in erster Linie von den polaren Hydroxygruppen bestimmt wird. Bei der Chromatographie an Kieselgel weist 33 in verschiedenen Fliessmitteln einen etwas grösseren Rf-Wert als 30 auf.

Im UV.-Spektrum von 33 findet man Maxima bei 214 nm (log ε = 4,68), 293 nm (4,53) und 331 nm (3,88) (Fig. 14). Die relativ kurzwellige E.T.-Bande bei 293 nm schliesst eine Konjugation der Carbonylgruppe mit Ring B aus. Bei Zugabe von $AlCl_3$ erleidet dieses Maximum eine bathochrome Verschiebung von 22 nm, bei Zugabe von Na-Acetat eine solche von 42 nm. Damit sind freie Hydroxygruppen an C-5 und C-7 sichergestellt [12e,f].

Im NMR.-Spektrum von 33 (60 MHz, $(CD_3)_2SO$) erkennt man drei phenolische Hydroxygruppen bei 11,90, 10,56 und 9,18 ppm. Die Protonen werden durch D_2O ausgetauscht. Das scharfe Singulett bei 11,90 ppm entspricht der verbrückten Hydroxygruppe an C-5. Die beiden anderen Signale sind verbreitert, da die betreffenden Protonen leicht ausgetauscht werden können. Ein Singulett bei 3,62 ppm (3H) dürfte einer an Ring A oder B haftenden Methoxygruppe zuzuordnen sein. Ein leicht gestörtes AA'BB'-System bei rund 7,01 und 6,67 ppm (J ~ 8,5 Hz, 4H) entspricht den Protonen des p-disubstituierten Ringes B, ein Singulett bei 5,94 ppm (1H) einem Proton im Ring A. Unter den Multipletten zwischen 4,5 und 3,9 ppm (2H) und zwischen 3,2 und 2,3 ppm (3H) verbergen sich die nicht-gleichwertigen Methylenprotonen an C-2 bzw. das Methinproton an C-3 und die Protonen der benzylischen Methylengruppe (C-9).

Im Massenspektrum findet sich das Molekel-Ion bei m/e 316, was der Summenformel $C_{17}H_{16}O_6$ entspricht (Fig. 15). Ein Typ A_4 -Zerfall führt zum Hydroxybenzylkation oder Hydroxytropyliumion m/e 107 ("base peak"). Neben dem komplementären

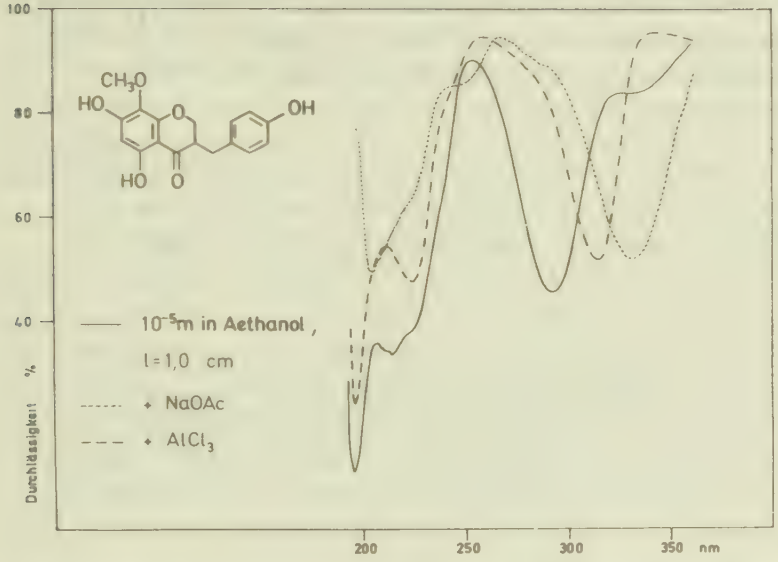


Fig. 14 UV.-Absorptionsspektren von 3,9-Dihydropunctatin (33)
Die Lösungen wurden analog zu den bei Fig. 12 beschriebenen hergestellt.

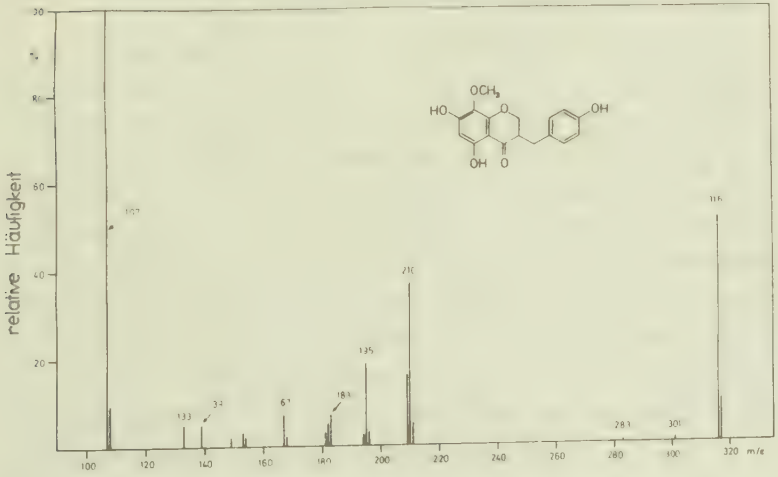
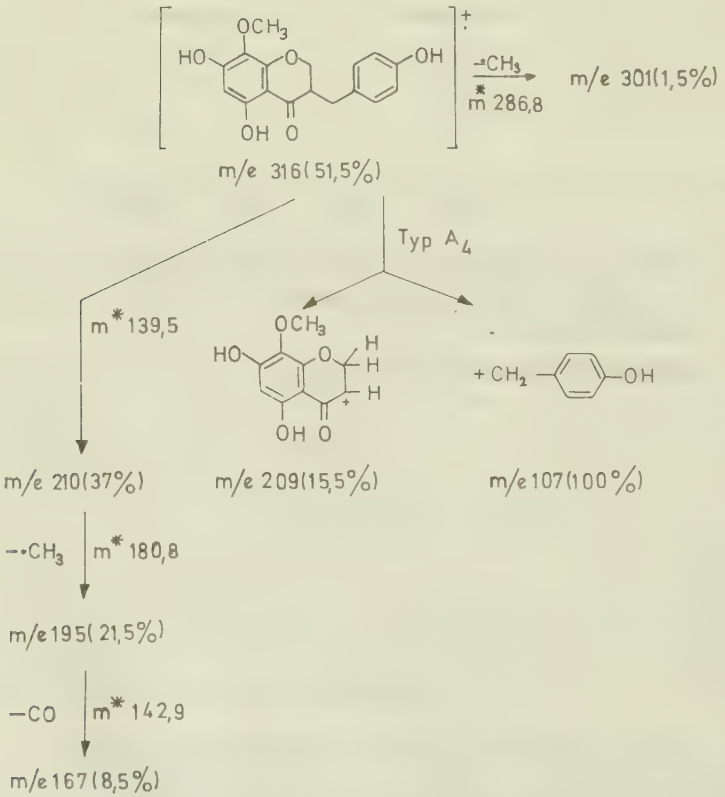


Fig. 15 Massenspektrum von 3,9-Dihydro-punctatin (33)

Bruchstück m/e 209 tritt ein weiteres bei m/e 210 auf, was wiederum auf einen Zerfallsmechanismus mit gekoppelter Wasserstoffverschiebung hindeutet. Weitere Fragmente lassen sich durch Abspaltung eines Methylradikals (m/e 15) oder von CO (m/e 28) erklären.

Aus dem Massenspektrum ist ersichtlich, dass die Methoxygruppe von 33 im Ring A liegt. Wäre sie mit dem Ring B verknüpft, so müsste der "base peak" bei m/e 121 liegen.



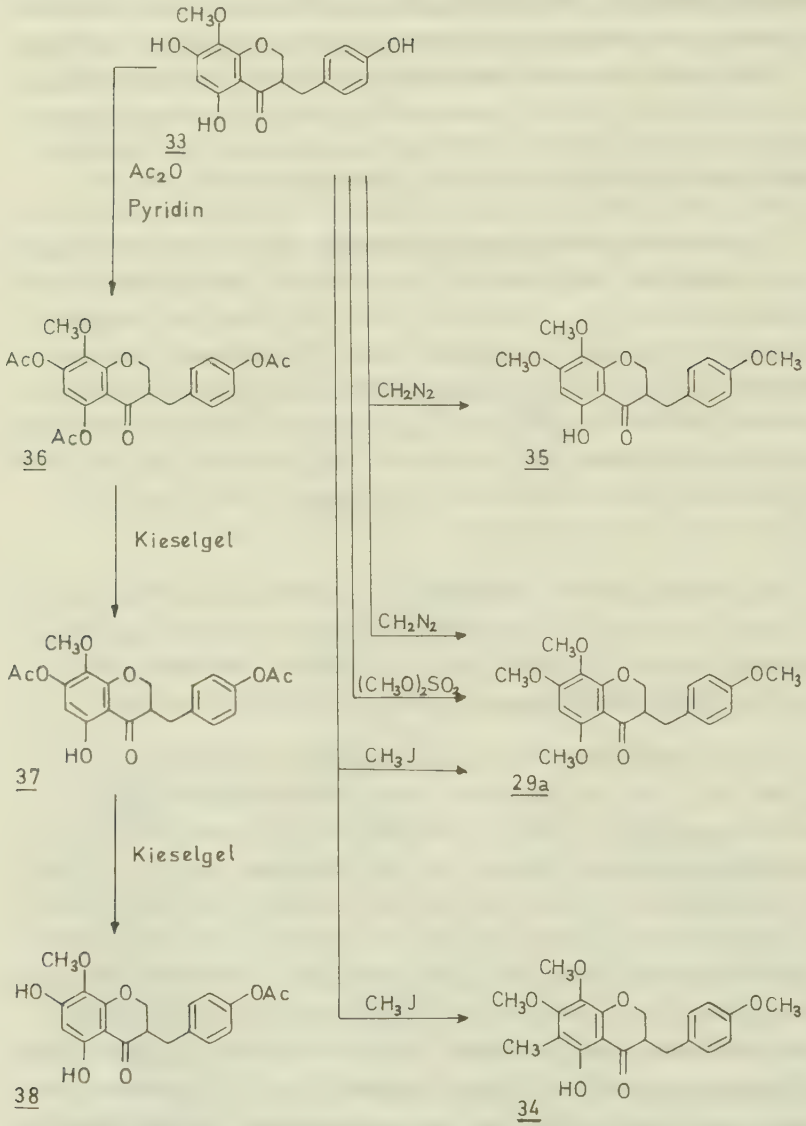
Im IR.-Spektrum (KBr) belegt eine breite und intensive Bande bei 3450 cm^{-1} die Hydroxygruppen. Die Absorption der Carbonylgruppe verursacht eine Schwingung zwischen 1649 und 1632 cm^{-1}. Der tiefe Wert ist auch hier mit der Konjugation zum Benzolring und mit einer Wasserstoffbrücke zur periständigen Hydroxygruppe zu erklären. Für die aromatischen Kohlenstoffatome findet man Banden bei 1614, 1587 und 1511 cm^{-1}.

33 erwies sich gegenüber verdünnten Säuren und Basen bei 23° als beständig. Erhitzen von 33 mit einem Ueberschuss an Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton führte zu einer vollständigen Methylierung. Das Produkt war nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Dünnschichtchromatogramm, UV.- NMR.- und IR.-Spektrum identisch mit der auf S. 26 beschriebenen synthetisch bereiteten Verbindung 29. Die natürliche Substanz 29a ist allerdings optisch aktiv, wenn auch der Drehwert sehr klein ist: $[\alpha]_D^{24} = -2° \pm 2°$ (Chloroform).

29a zeigte im NMR.-Spektrum beim Wechsel von $CDCl_3$ zu C_6D_6 als Lösungsmittel die gleiche Verschiebung von drei Methoxysignalen nach höherem Feld wie 29. Dies bedeutet, dass sich die genuine Methoxygruppe auch in 33 an C-8 befindet.

Bei der Methylierung von 33 mit einem Ueberschuss an CH_3J und Ag_2O bei 23° entstand neben permethyliertem 29a 5-Hydroxy-6-methyl-7,8,4'-trimethoxy-homoisoflavanon (34) in Form eines gelblichen Lackes. Das UV.-Spektrum von 34 in Äthanol lässt eine E.T.-Bande bei 288 nm erkennen. Bei Zugabe von $AlCl_3$ verschiebt sie sich auf 313 nm. Im NMR.-Spektrum beobachtet man statt dem Signal für ein einzelnes aromatisches Proton ein Singulett bei 2,06 ppm (3H). Folglich hat auch hier eine Kernmethylierung statt gefunden. Wie im Falle von 30 wird durch diese Reaktion auch für 33 die Annahme einer 5,7-Dihydroxygruppierung sowie der Verknüpfung des aromatischen Protons mit C-6 und der Methoxygruppe mit C-8 untermauert.

Formelschema V



Behandlung von 33 mit Diazomethan in Äther bei 0° ergab neben permethyliertem 29a 5-Hydroxy-7,8,4'-trimethoxy-homoisoflavanon (35) als fast farbloses amorphes Präparat. Das Verhältnis von 29a zu 35 betrug 5:4. 35 besitzt im UV.-Spektrum ein Maximum bei 291 nm, das sich bei Zugabe von $AlCl_3$ nach 312 nm verschiebt.

Acetylierung von 33 mit Acetanhydrid in Pyridin bei 23° ergab in quantitativer Ausbeute das schwach grünlichgelb gefärbte, amorphe 8-Methoxy-5,7,4'-triacetoxy-homoisoflavanon (36). Das UV.-Spektrum von 36 zeigt ein Maximum bei 267 nm, welches sich bei Zugabe von $AlCl_3$ oder Na-Acetat nicht mehr verschiebt. Im NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) treten die drei Singulette der Acetoxygruppen zwischen 2,35 und 2,27 ppm (je 3H) an die Stelle der Hydroxysignale. Im Vergleich zu 33 ist auch das AA'BB'-System verschieden. Der rechte Teil (3',5'-Protonen) ist bei 36 nach tieferem Feld verschoben, was auf den Einfluss der Acetoxygruppe zurückzuführen ist [27]. Diese Veränderung beweist das Vorhandensein einer freien Hydroxygruppe an C-4' im Edukt 33.

Vergleich der NMR.-Spektren in $CDCl_3$ (60 MHz)

Verbindung	Substituent an C-4'	AA'BB'-System $2',6'$-H (ppm)	$3',5'$-H (ppm)	Δppm
33	OH	7,13	6,82	0,31
29a	OCH_3	7,16	6,83	0,33
36	OAc	7,19	6,98	0,21

Aus dem Massenspektrum von 36 geht hervor, dass die Acetylgruppen sehr leicht abgespalten werden. Das Signal für das Molekel-Ion bei m/e 342 ist verschwindend klein (Intensität 0,06 %); durch Verlust von m/e 42 (Keten) entstehen die Frag-

mente m/e 400 (8 %), m/e 358 (38,5 %) und m/e 316 (37 %). Der Rest des Spektrums entspricht dem von 33. Den "base peak" bildet das Hydroxybenzyl- resp. -tropyliumion bei m/e 107.

Bei der Chromatographie von 36 an Kieselgel trat eine partielle Hydrolyse der Acetoxygruppen ein. Zuerst wurde diejenige in 5-Stellung, dann die in 7-Stellung gespalten. 7,4'-Diacetoxy-5-hydroxy-8-methoxy-homoisoflavanon (37) wurde nicht ganz rein erhalten; es enthielt noch 36. 4'-Acetoxy-5,7-dihydroxy-8-methoxy-homoisoflavanon (38) bildete schwach grünlichgelbe Kristalle vom Smp. 179 - 183°.

Das UV.-Spektrum von 38 in Äthanol ist praktisch identisch mit dem von 33. Das Maximum bei 293 nm verschiebt sich bei Zugabe von $AlCl_3$ um 21 nm, bei Zugabe von Na-Acetat um 43 nm nach grösseren Wellenlängen, wodurch freie Hydroxygruppen an C-5 und C-7 gesichert sind. Im NMR.-Spektrum ($CDCl_3$) ist noch eine Acetoxygruppe bei 2,25 ppm (3H) vorhanden. Die 5-Hydroxygruppe erscheint als scharfes Singulett bei 11,86 ppm, diejenige an C-7 verschwindet im Untergrund. Die Zentren des AA'BB-Systems liegen bei 7,19 und 6,99 ppm.

Das Signal des Protons an C-6 verschiebt sich mit zunehmender Anzahl an Acetoxygruppen in ortho-Stellung sukzessive nach tieferem Feld.

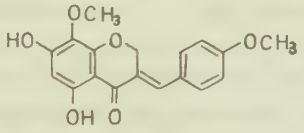
Bei der Acetylierung verschiedener 7-Acetoxy-5-hydroxyflavone und -isoflavone wurde festgestellt, dass sich das Signal für das Proton an C-8 stärker verschiebt als dasjenige für das Proton an C-6, und zwar um 0,33 - 0,49 ppm gegenüber 0,22 - 0,29 ppm [27]. Im vorliegenden Fall beträgt der Unterschied zwischen 37 und 36 0,20 ppm, was als zusätzlicher Hinweis auf die Verknüpfung des Protons mit C-6 gelten darf.

NMR.-Signal des Protons an C-6 (100 MHz, $CDCl_3$)

Verbindung	Substituent an C-5	C-7	H an C-6 (ppm)	Unterschied zu 33 (ppm)
33	OH	OH	6,05	0
38	OH	OH	6,07	(0,02)
37	OH	OAc	6,20	0,15
36	OAc	OAc	6,40	0,35

5.2.3. trans- und cis-4'-O-Methyl-punctatin

Trans-4'-O-Methyl-punctatin (39) kristallisierte aus Aceton in orangefarbenen Plättchen, Smp. 212 - 213°. Die Verbindung ist optisch inaktiv. Der einzige strukturelle Unterschied zu 30 liegt im Substituenten an C-4'.



39

39 ist auch aus Eucomis autumnalis GRAEB. isoliert worden [26].

Die Hauptabsorptionsbande des UV.-Spektrums von 39 in Äthanol erscheint bei etwas kleinerer Wellenlänge als die von 30, nämlich bei 360 nm. Sie erleidet nach Zugabe von $AlCl_3$ oder Na-Acetat eine bathochrome Verschiebung von je rund 30 nm, d.h. es sind freie Hydroxygruppen an C-5 und C-7 vorhanden.

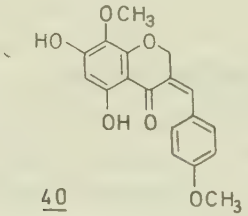
Die NMR.-Daten sind in Tab. VII zusammengestellt.

Im Massenspektrum bildet das Molekel-Ion bei m/e 328 den "base peak". Er ergibt die Summenformel $C_{18}H_{16}O_6$. Beim Zerfall entstehen auf der einen Seite wie bei 30 die Fragmente m/e 183, 182 und 167, auf der anderen dagegen die Fragmente m/e 147, 146

und 145. Daraus geht hervor, dass sich an C-4' eine Methoxygruppe befindet.

Die Umsetzung von 39 mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton ergab das Derivat 26, welches mit dem Methylierungsprodukt von 30 und dem vorne beschriebenen synthetischen Präparat identisch war.

In den Mutterlaugen von 39 war das isomere cis-4'-O-Methyl--punctatin (40) angereichert:



40

Der braungelbe Lack enthielt 39 und 40 im Verhältnis 3:7 und Spuren weiterer Verbindungen.

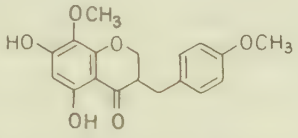
Das NMR.-Spektrum des Gemisches in $CDCl_3$ zeigt die charakteristischen Unterschiede isomerer Homoisoflavone im Allylsystem und im Ring B:

	AA'BB'-System (4H)		d (2H)	t (1H)
Verbindung	2',6'-H ppm	3',5-H ppm	2-H ppm	9-H ppm
39, Δ_{trans}	7,24	6,92	5,35 (J ~ 1,8 Hz)	7,82 (J ~ 1,8 Hz)
40, Δ_{cis}	7,80	6,85	4,94 (J ~ 1,1 Hz)	6,85 (J ~ 1,1 Hz)

Methylierung des Gemisches von 39 und 40 mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton ergab die permethylierten Derivate 26 und 27. Das Letztere konnte nur im Dünnschichtchromatogramm nachgewiesen werden; bei der Aufarbeitung ging es in das Isomere 26 über (vgl. S. 21).

5.2.4. 4'-O-Methyl-3,9-dihydro-punctatin (41)

41 wurde als gelber, mit Spuren von 39 und 40 verunreinigter Lack isoliert. Die Verbindung ist optisch aktiv: $[\alpha]_D^{24}$ = - 28° ± 2° (Dioxan). Sie unterscheidet sich von 33 durch den Substituenten an C-4':



41

Im UV.-Spektrum von 41 in Äthanol verschiebt sich die E.T.-Bande bei 293 nm nach Zugabe von $AlCl_3$ oder Na-Acetat bathochrom um 21 bzw. 42 nm. Folglich besitzt auch diese Verbindung freie Hydroxygruppen an C-5 und C-7.

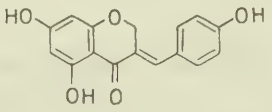
Im NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$) erkennt man zwei Methoxysignale bei 3,88 resp. 3,83 ppm (je 3H) und ein scharfes Singulett für die 5-Hydroxygruppe bei 12,03 ppm (1H), während dasjenige der 7-Hydroxygruppe im Untergrund verschwindet. Weitere Signale treten auf bei 7,20 resp. 6,90 ppm (AA'BB'-System, 4H, J ~ 8,5 Hz; Protonen des Ringes B), bei 6,17 ppm (s, 1H; Proton im Ring A) und zwischen 4,5 und 4,1 ppm (m, 2H; Protonen an C-2) resp. 3,5 und 2,6 ppm (m, 3H; Proton an C-3 und Protonen an C-9).

Das im Massenspektrum sichtbare Molekel-Ion bei m/e 330 passt auf die Summenformel $C_{18}H_{18}O_6$. Der "base peak" bei m/e 121 beweist das Vorhandensein einer Methoxygruppe an C-4'.

Methylierung von 41 mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton ergab das permethylierte Derivat 29a, welches nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Dünnschichtchromatogramm und NMR.-Spektrum in $CDCl_3$ und C_6D_6 identisch war mit dem entsprechenden Derivat von 33 und mit synthetischem 29.

5.2.5. 4'-Desmethyl-eucomin (42)

Die aus Methylenchlorid-Methanol-(97:3) erhaltenen gelben Kristalle vom Smp. 209 - 213° waren optisch inaktiv. Nach den spektralen Eigenschaften besitzt 42 folgende Struktur:



42

42 ist eng verwandt mit dem aus Eucomis bicolor BAK. isolierten Eucomin [1] [2].

Im UV.-Spektrum ("Äthanol) findet man die Hauptabsorptionsbande bei 364 nm (log ε = 4,47). Nach Zugabe von $AlCl_3$ oder Na-Acetat verschiebt sie sich bathochrom um 32 bzw. 18 nm. Demnach liegt auch in 42 eine 5,7-Dihydroxygruppierung vor.

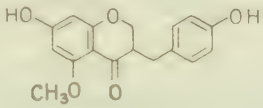
Im NMR.-Spektrum ($(CD_3)_2SO$) erscheint die 5-Hydroxygruppe als scharfes Singulett bei 12,77 ppm (1H), während zwei weitere Hydroxygruppen zwischen 10,6 und 9,6 ppm unscharfe Signale geben. Ein Methoxysignal fehlt. Das Allylsystem erkennt man als Dublett bei 5,25 ppm (2H) und als verbreitertes Triplett bei 7,62 ppm (1H). Die Kopplungskonstante beträgt rund 1,6 Hz. Durch Doppelresonanzversuche lassen sich die Signale zu Singuletten vereinfachen. Das AA'BB'-System bei 7,23 und 6,81 ppm (4H, J ~ 8,5 Hz) ist den Protonen des Ringes B zuzuordnen. Für ein bei 5,84 und 5,78 ppm zentriertes AB-System (2H, J ~ 2 Hz) findet man in den bisherigen Spektren kein Analogon. Die Signale werden durch die metaständigen Protonen an C-8 und C-6 im Ring A verursacht.

Mit der postulierten Struktur stimmt auch das Massenspektrum überein. Das der Summenformel $C_{16}H_{12}O_5$ entsprechende Molekel-Ion bei m/e 284 ("base peak") zerfällt in die Bruchstücke m/e 153, 152 und m/e 133, 132, 131.

Methylierung von 42 mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton ergab 5,7-Di-O-methyl-eucomin (25) [1] [2].

5.2.6. 4'-Desmethyl-5-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (43)

Den aus Aceton-Chloroform-(1:1) kristallisierten farblosen Stäbchen vom Smp. 196 - 197°, $[\alpha]_D^{24} = -38° \pm 2°$ (Dioxan) kommt die Struktur 43 zu:



43

Im UV.-Spektrum (^{n}Äthanol) befindet sich die Hauptabsorptionsbande bei 285 nm (log ε = 4,51). Sie verschiebt sich nach Zugabe von $AlCl_3$ nicht. Na-Acetat bewirkt eine bathochrome Verschiebung von 37 nm. Nach diesem Befund ist eine freie Hydroxygruppe an C-7 vorhanden, während eine solche an C-5 ausgeschlossen ist.

Das NMR.-Spektrum (100 MHz), ($(CD_3)_2SO$) lässt zwei Hydroxysignale zwischen 10,6 und 9,0 ppm erkennen, die aber fast im Untergrund verschwinden. Ein scharfes Singulett ist oberhalb 10,0 ppm nicht vorhanden. Der Methoxygruppe entspricht ein Signal bei 3,74 ppm (3H). Für die Protonen des Ringes B findet man ein leicht gestörtes AA'BB'-System bei 7,01 und 6,68 ppm (4H, J ~ 8,5 Hz). Wie bei 42 ist ein AB-System sichtbar, dessen Zentren bei 6,07 und 5,92 ppm liegen (2H, J ~ 2Hz). Form und Intensität dieser Signalgruppe beweisen nicht nur das Vorhandensein metaständiger Protonen an C-8 und C-6, sondern auch das Fehlen eines Protons an C-5. Die aliphatischen Gerüstprotonen ergeben komplexe Signale zwischen 4,4 und 3,8 ppm (2H) resp. 3,1 und 2,4 ppm (3H).

Im Massenspektrum tritt das Molekel-Ion ($C_{17}H_{16}O_5$) bei m/e 300 auf. Abspaltung eines Methylradikals ergibt das Fragment m/e 285, Typ A_4-Zerfall, die Bruchstücke m/e 193 und

m/e 107. Dies zeigt, dass 43 an C-4' eine freie Hydroxygruppe besitzt. Neben m/e 193 findet man auch hier ein um ein Wasserstoffatom schwereres Bruchstück m/e 194. Zwei weitere Signale liegen bei m/e 167 ("base peak") und m/e 166.

Methylierung von 43 mit Dimethylsulfat und K_2CO_3 in Aceton ergab ein permethyliertes Derivat als farblosen Lack. Es war nach Dünnschichtchromatogramm, UV.-, NMR.- und IR.-Spektrum mit 28 identisch (vgl. S. 29). 28a zeigt $[\alpha]_D^{24} = -20° \pm 2°$ ($CHCl_3$).

Behandlung von 43 mit Acetanhydrid und Pyridin bei 23° lieferte das Diacetat 44. Es zeigt im NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$) ein Singulett bei 2,30 ppm (6H), das den beiden Acetoxygruppen zuzuordnen ist. Das Singulett der Methoxygruppe (3H) erscheint bei 3,90 ppm. Das AA'BB'-System bei 7,25 und 7,01 ppm weist auf den para-disubstituierten Ring B hin. Aus der chemischen Verschiebung der Signale für die 3',5'-Protonen ergibt sich das Vorliegen einer Acetoxygruppe an C-4'.

5.3. Vergleich der physikalischen Eigenschaften homoisoflavonoider Verbindungen

Im folgenden sind die spektralen Eigenschaften der Homoisoflavone und -flavanone in tabellarischer Form zusammengefasst und miteinander verglichen. Tab. VI enthält die UV.-Spektren und Tab. VII die NMR.-Daten.

Tabelle VI: UV.-Spektren

Homoisoflavone

Verbindung	Substituenten an C-5	C-7	C-8	C-4'	*) nm	+ $AlCl_3$ nm	Δnm	+ Na-Acetat nm	Δnm
42	OH	OH	H	OH	364	396	+32	382	+18
25	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	340	340	0	340	0
30	OH	OH	OCH_3	OH	368	396	+28	399	+31
39	OH	OH	OCH_3	OCH_3	360	386	+26	398	+38
31	OH	OCH_3	OCH_3	OCH_3	362	390	+28	362	0
26	OCH_3	OCH_3	OCH_3	OCH_3	343	343	0	343	0
Homoisoflavanone									
43	OCH_3	OH	H	OH	285	285	0	322	+37
28	OCH_3	OCH_3	H	OCH_3	283	283	0	283	0
33	OH	OH	OCH_3	OH	293	315	+22	335	+42
41	OH	OH	OCH_3	OCH_3	293	314	+21	335	+42
35	OH	OCH_3	OCH_3	OCH_3	291	312	+21	291	0
29	OCH_3	OCH_3	OCH_3	OCH_3	285	285	0	285	0
38	OH	OH	OCH_3	OAc	293	314	+21	336	+43
36	OAc	OAc	OCH_3	OAc	262	262	0	262	0

*) Hauptabsorptionsbande in Äthanol

Tabelle VII: NMR.-Daten

Verb.	Fig.	Frequenz	Lösungsm.	AA'BB' (J= 8 - 9 Hz) 2',6'-H	3',5'-H	AB (J= 2,0-2,5 Hz) 8-H	6-H
42		100 MHz	$(CD_3)_2SO$	7,23	6,80	5,84	5,78
25		100 MHz	$CDCl_3$	7,20	6,89	6,08	6,02
							S 6-H
30		100 MHz	$(CD_3)_2SO$	7,35	6,88		5,98
39*		100 MHz	$(CD_3)_2SO$	7,35	6,97		5,93
31		100 MHz	$CDCl_3$	7,29	6,97		6,13
31		100 MHz	C_6D_6	6,80	6,59		6,07
26	6	100 MHz	$CDCl_3$	7,28	6,93		6,20
26	7	100 MHz	C_6D_6	6,91	6,62		5,90
40		60 MHz	$CDCl_3$	7,80	6,86		6,10
27		60 MHz	$CDCl_3$	7,85	6,83		6,12
43		100 MHz	$(CD_3)_2SO$	7,01	6,68	6,07	5,92
28		60 MHz	$CDCl_3$	7,16	6,85	6,07(s)	
28		60 MHz	C_6D_6	6,90	6,66	6,04	5,94
44**		60 MHz	$CDCl_3$	7,25	7,01	6,38	6,30
							S 6-H
33		60 MHz	$(CD_3)_2SO$	7,01	6,67		5,94
33		60 MHz	$CDCl_3$	7,13	6,82		6,16
41		60 MHz	$CDCl_3$	7,20	6,90		6,17
29	9	100 MHz	$CDCl_3$	7,17	6,84		6,13
29	10	100 MHz	C_6D_6	6,93	6,68		5,81
38***		100 MHz	$CDCl_3$	7,20	6,99		6,07
36****		60 MHz	$CDCl_3$	7,17	6,97		6,43

*) vgl. [26]

s für OAc bei **2,30(6H) ***)2,25(3H) ****2,36; 2,32; 2,28(je 3H).

2-H (d)	9-H (t)	5-OH 7-OH 4-OH	OCH_3
5,25(J~1,5Hz)	7,62(J~1,5Hz)	12,77 (10,6-9,8)	
5,18(J~1,7Hz)			3,87 3,81 3,78
5,40(J~1,8Hz)	7,69(J~1,8Hz)	12,60 (10,6-9,8)	3,64
5,34(J~1,8Hz)	7,66(J~1,8Hz)	12,49 10,55	3,81 3,63
5,39(J~1,8Hz)	7,83(J~1,8Hz)	12,67	3,91 3,88 3,78
4,88(J~1,8Hz)	7,89(J~1,8Hz)	13,40	3,74 3,24 3,21
5,32(J~1,7Hz)	7,78(J~1,7Hz)		3,95 3,95 3,86 3,80
5,03(J~1,7Hz)	8,06(J~1,7Hz)		3,80 3,57 3,35 3,28
4,94(J~1,1Hz)	6,85(J~1,1Hz)	12,53; ?	3,85 3,83
4,93(J~1,1Hz)	6,72(J~1,1Hz)		3,92 3,92 3,80 3,80

m 2-H	m 3-H 9-H	s 5-OH	s 7-OH	s 4-OH	s OCH_3
4,4-3,8	(3,2-2,3)		10,6 - 9,0		3,74
4,4-3,9	3,4-3,0 3,0-2,4				3,90 3,83 3,80
4,2-3,7	3,3-3,0 2,8-2,4				3,37 3,31 3,21
4,5-4,0	3,5-2,4				3,90
4,4-3,8	(3,2-2,3)	11,90	10,56	9,18	3,62
4,5-4,1	3,5-2,4	12,00	?	?	3,87
4,5-4,0	3,5-2,4	12,00	?		3,88 3,83
4,5-4,0	3,4-3,0 3,0-2,4				3,94 3,92 3,80 3,80
4,2-3,8	3,3-3,0 2,8-2,4				3,75 3,48 3,34 3,34
4,5-4,0	3,4-3,0 3,0-2,4				3,79
4,5-4,0	3,5-2,5				3,81

Durch Vergleich von 5,7,8,4'-tetrasubstituierten Verbindungen mit verschiedenem Methylierungsgrad lässt sich für die chemische Verschiebung der Methoxysignale folgende Regel aufstellen:

in $CDCl_3$ $\quad \delta_{5\text{-}OCH_3} \geq \delta_{8\text{-}OCH_3} > \delta_{7\text{-}OCH_3} \geq \delta_{4'\text{-}OCH_3}$

in C_6D_6 $\quad \delta_{8\text{-}OCH_3} > \delta_{5\text{-}OCH_3} > \delta_{7\text{-}OCH_3} \geq \delta_{4'\text{-}OCH_3}$

Tabelle VIII

Carbonylfrequenzen der IR.-Spektren (in CH_2Cl_2)

Verbindung	Substituent an C-5	C=O (cm^{-1})
33	OH	1639
41	OH	1639
35	OH	1635
29	OCH_3	1675
36	OAc	1690

Im IR ist die Lage der Carbonylbande durch die Konjugation mit dem Ring A und seinen Substituenten sowie durch die Möglichkeit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke bestimmt.

Abschliessend seien die R_f-Werte der Dünnschichtchromatogramme miteinander verglichen. Als Sorptionsmittel wurde Kieselgel, als Fliessmittel meistens Methylenchlorid mit Zusätzen von 0,5 bis 10 % Methanol, daneben z.B. Äther-Benzol-(1:1) oder Essigester-Benzol-(1:1) verwendet.

Mit zunehmendem Methylierungsgrad der Hydroxygruppen nimmt der R_f-Wert der untersuchten Verbindungen erwartungsgemäss zu. Methyliert man allerdings die 5-Hydroxygruppe, so

verringert er sich stark. 43 zeigt einen kleineren R_f-Wert als alle anderen beschriebenen Naturstoffe.

Homoisoflavanone sind durch grössere R_f-Werte als die analog substituierten Homoisoflavone gekennzeichnet. Die Unterschiede sind aber gering. Homoisoflavanone ergeben beim Besprühen mit p-Toluolsulfonsäure gelbe Flecken. Bei den Homoisoflavonen sind sie orange bis rot.

II. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind nicht korrigiert.

Für die Elementaranalysen wurden die Substanzproben mindestens 10 Std. bei 60° und 0,005 Torr getrocknet, sofern nichts anderes angegeben ist. Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts (Leitung E. Thommen) und der Firma Sandoz A. G. (Leitung Dr. W. Schoeninger) durchgeführt.

Die UV.-Spektren wurden mit einem Beckman-D.K.2-Spektrophotometer, die IR.-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer Modell 125 und die 60 MHz-NMR.-Spektren mit einem Varian-A-60-Spektrometer im Spektrallabor des Instituts (K. Aegerter) aufgenommen. Einige UV.-Spektren wurden mit einem Beckman-DB-Spektrophotometer und einige IR.-Spektren mit einem Beckman-IR 8-Spektrophotometer gemessen. Die 100 MHz-NMR.-Spektren wurden mit einem Varian-HR-100-Spektrometer im Spektrallabor der Firma J. R. Geigy A.G. (Dr. H. Fritz) und im Spektrallabor des Physikalisch-chemischen Instituts (H.P. Huber) aufgenommen.

Mit einem MS-9-Gerät der AEI nahm Dr. W. Vetter bei der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G. die Massenspektren auf.

Allen erwähnten Herren sei an dieser Stelle für ihre Hilfsbereitschaft und ihre Bemühungen herzlich gedankt.

Für die Chromatographie wurden folgende Kieselgelsorten der Firma E. Merck A.G. in Darmstadt verwendet: "Kieselgel 0,05 - 0,20 mm (70 - 325 mesh ASTM)" für die Säulenchromatographie nach der Durchlaufmethode, "Kieselgel PF 254" für die präparative Schichtchromatographie und "Kieselgel G nach Stahl"

für die Dünnschichtchromatographie. Die Flecke der Dünnschichtchromatogramme wurden, sofern sie nicht direkt erkennbar waren, durch UV.-Licht mit einem "UVANALYSIS"-Gerät der Firma Hoerner oder durch Sprühreagentien resp. Einwirkung von Joddämpfen sichtbar gemacht.

2. Modelle für das Grundgerüst

2.1. trans-3-(p-Hydroxybenzal)-chroman-4-on (1) [8]

In eine Lösung von 1,480gChroman-4-on und 1,220 g p-Hydroxybenzaldehyd in 20 ml Eisessig wurde während 1 Std. bei 23° über konz. H_2SO_4 getrocknetes HCl-Gas eingeleitet. Nach 6 Std. versetzte man das dunkelrote Reaktionsgemisch mit 10 g Eis, filtrierte die roten Kristalle ab und wusch sie mit Wasser. Nach Trocknen resultierten 2,495 g Rohprodukt (99 %), das aus Äthanol-Aceton-(2:1) gelbe Nadeln vom Smp. 223 - 225° (Lit. [8]: Smp. 222 - 224°) lieferte.

UV.-Spektrum (Äthanol): s. Tab. I.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $(CD_3)_2SO$): s. Tab. II

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

252 (M^+, "base peak")	121	131
251		
235		132
223		

$C_{16}H_{12}O_3$ (252,1) Ber. C 76,18 H 4,80 % Gef. C 76,14 H 5,01 %

2.2. trans-3-Anisal-chroman-4-on (2) [6]

1,480 g Chroman-4-on und 1,360 g frisch dest. Anisaldehyd wurden in HCl-Eisessig kondensiert (vgl. 2.1.) Nach 24 Std. goss man die klare rote Reaktionslösung auf 50 ml Eiswasser, erhitzte die wässerige Suspension während 15 Min. auf 100°, kühlte sie ab und schüttelte mit 600 ml Äther aus. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Eindampfen resultierten 2,565 g (96 %)

Rohprodukt, das aus Aceton-Äthanol-(1:1) blassgelbe Nadeln vom Smp. 131 - 133° (Lit. [6]: Smp. 134°) gab.

UV.-Spektrum (Äthanol): s. Fig. 1, Tab. I.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. II.

Massenspektrum: s. Tab. III.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266,1) Ber. C 76,67 H 5,30 % Gef. C 76,88 H 5,46 %

2.3. trans-3-(p-Acetoxybenzal)-chroman-4-on (3)

303,2 mg 1 wurden mit 10 ml Pyridin und 10 ml Acetanhydrid während 24 Std. bei 23° stehengelassen. Nach Eindampfen der Lösung im Vakuum resultierten 359,2 mg Rohprodukt, das aus Methylenchlorid-Äther-(1:3) 246 mg (69,5 %) hellgelbe rhombische Plättchen vom Smp. 123 - 125° gab.

UV.-Spektrum (Äthanol): s. Tab. I.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. II.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

294 (M^+)

252 (M-Keten, "base peak") 131 121

251 132

223

$C_{18}H_{14}O_4$ (294,1) Ber. C 73,46 H 4,80 % Gef. C 73,74 H 4,85 %

2.4. cis-3-Anisal-chroman-4-on (4)

Eine von N_2 durchströmte Lösung von 123,2 mg 2 in 130 ml über Na getrocknetem Benzol wurde während 40 Min. mit UV.-Licht im Bereich von 300 - 400 nm bestrahlt (Quecksilberhochdruckbrenner mit Pyrexfiltereinsatz). Nach Eindampfen der stark gelb gefärbten Lösung im Vakuum resultierten 122,2 mg 2 und 4. Das Gemisch wurde mittels präparativer Schichtchromatographie getrennt (Kieselgel, Fliessmittel: Methylenchlorid mit 0,3 % Aceton). Es wurden 35,2 mg (28,5 %) 2 und 74,4 mg (60 %) 4 erhalten. 4 gab aus Methylenchlorid-Petroläther-(1:3) gelbe Nadeln vom Smp. 79 - 80°.

IR.-Spektrum (KBr): u.a.Banden bei 1664 (C=O); 1600 (breit); 1504 (arom.); 1477; 1472; 1463; 1456; 1390; 1280; 1254; 1179; 1029; 1014; 1008; 838; 760 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): s. Fig.1, Tab. I.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. II.

Massenspektrum: s. Tab. III.

$C_{17}H_{14}O_3$ (266,1) Ber. C 76,67 H 5,30 % Gef. C 76,43 H 5,43 %

2.5. 3-Anisyl-chromon-(4) (5)

Zu 103,9 mg 2 in 150 ml über Na getrocknetem Äther wurden 3 ml einer 0,79 M Lösung von K-t-Butoxid in t-Butanol gegeben. Das Reaktionsgemisch stand während 24 Std. bei 23° unter N_2, wurde dann mit 2N H_2SO_4 angesäuert, mit 20 ml Wasser verdünnt und mit 300 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Eindampfen resultierten 112,0 mg eines Gemisches von 2 und 5, welches durch präparative Schichtchromatographie getrennt wurde (Kieselgel , Fliessmittel: Methylenchlorid . Ausbeute an 2: 17,4 mg (17 %), 5: 68,5 mg (66 %). 5 gab aus Methylenchlorid-Äther-(1:3) farblose Nadeln vom Smp. 105 - 106°.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 1638 (C=O); 1611; 1575; 1510 (breit, arom.); 1466; 1353; 1295; 1246; 1242; 1142; 1034; 820; 762 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): s. Fig. 1, Tab.I.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$ und C_6D_6): s. Tab. II.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

266 (M^+)	121 ("base peak")	145
251 ($M-CH_3$)		146
223 ($M-CH_3-CO$)		131 ($146-CH_3$)

$C_{17}H_{14}O_3$ (266,1) Ber. C 76,67 H 5,30 % Gef. C 76,72 H 5,43 %

2.6. 3-(p-Hydroxybenzyl)-chroman-4-on (6)

251 mg 1 in 50 ml abs. Äthanol wurden mittels H_2/Raney-Ni bei 23° und Normaldruck innerhalb von 10 Min. hydriert. 247 mg (97,5 %) prakt. reines Rohprodukt gab aus Äthanol-Wasser-(9:1) farblose rechteckige Plättchen vom Smp. 141 - 142°.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei ca. 3280 (breit, OH); 1670 (C=O); 1603; 1595; 1575; 1513 (arom.); 1266; 818; 764; 746 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): s. Tab. I.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. II.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

254 (M^+)	147 (M-107)	107 (M-147, "base peak")
	148	
	133	
	134	

$C_{16}H_{14}O_3$ (254,1) Ber. C 75,57 H 5,55 % Gef. C 75,62 H 5,71 %

2.7. 3-Anisyl-chroman-4-on (7) [7]

266 mg 2 in 30 ml abs. Äthanol wurden nach den Angaben der Lit. [7] hydriert. Es resultierten 266 mg Rohprodukt (99 %), das aus Äthanol-Wasser-(9:1) farblose Plättchen vom Smp. 98 - 99° (Lit. [7]: Smp. 99°) lieferte.

UV.-Spektrum (Äthanol): s. Fig. 1, Tab. I.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. II.

Massenspektrum: s. Tab. III.

$C_{17}H_{16}O_3$ (268,1) Ber. C 76,10 H 6,01 % Gef. C 76,34 H 6,28 %

2.8. 3-(p-Acetoxybenzyl)-chroman-4-on (8)

38,0 mg 6 wurden mit 0,5 ml Pyridin und 0,5 ml Acetanhydrid acetyliert (vgl. 2.3.). Es resultierten 32,9 mg (75 %) farbloser Lack.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. II.

3. Chromanone

3.1. β-(3,5-Dimethoxyphenoxy)-propionsäure (10) [18]

Aus 10,0 g Phloroglucindimethyläther (9)*) und 10,8 g β-Chlorpropionsäure wurde 10 nach den Angaben der Lit. [18] bereitet. Es resultierten 5,83 g rohe Säure (39,5 %), die aus Äther prakt. farblose Kristalle vom Smp. 127 - 129° (Lit. [18]: Smp. 128 - 129°) ergab.

$C_{11}H_{14}O_5$ (226,1) Ber. C 58,40 H 6,24 % Gef. C 58,15 H 6,30 %

3.2. 5,7-Dimethoxy-chroman-4-on (11) [18]

22,0 g 10 wurden mittels 100 g P_2O_5 und 10 ml 84-proz. H_3PO_4 nach den Angaben der Lit. [18] in 11 übergeführt. Es resultierten 11,1 g Rohprodukt (59,5 %), das aus Methylenchlorid-Petroläther-(1:9) farblose Nadeln vom Smp. 100 - 101° (Lit.[18]: Smp. 99°) gab.

$C_{11}H_{12}O_4$ (208,1) Ber. C 63,45 H 5,81 % Gef. C 63,37 H 5,78 %

3.3. 5-Hydroxy-7-methoxy-chroman-4-on (12)

1,56 g 11 und 10 g $AlCl_3$ in 1 l über Na getrocknetem Äther wurden während 10 Std. unter Rückfluss erwärmt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand mit 150 ml 2N HCl hydrolysiert und die saure wässerige Lösung mit 1 l Äther extrahiert. Es resultierten 1,54 g Rohprodukt, das säulenchromatographisch (Kieselgel, Fliessmittel: Methylenchlorid mit 1 % Methanol) in 0,36 g 11 (24,5 %) und 0,49 g 12 (33,5 %) getrennt wurde. 12 gab aus Benzol-Cyclohexan-(1:1) farblose

*) 9 wurde uns freundlicherweise von der Firma Andeno N. V., Venlo, Niederlande, zur Verfügung gestellt.

Plättchen vom Smp. 76°.
Daten vgl. S. 63.

3.4. Phloroacetophenon-2,4-dimethyläther (13) [28]

35,0 g Phloroacetophenon wurden nach den Angaben der Lit. [28b] mit 40 ml Dimethylsulfat methyliert. Es resultierten 39,9 g (97 %) kristallines Rohprodukt. 13 gab aus Cyclohexan farblose Plättchen vom Smp. 80 - 81° (Lit. [28b]: Smp. 82°). Zur Analyse wurde 20 Std. bei 23° und 0,005 Torr getrocknet.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196,1) Ber. C 61,21 H 6,57 % Gef. C 61,92 H 6,48 %
Ein Teil des Produktes ist permethyliert worden.

3.5. 5,7-Dimethoxy-2-hydroxy-chroman-4-on (14) [19]

Zu 10,0 g granuliertem Na in 100 ml über $CaCl_2$ getrocknetem Ameisensäureäthylester tropfte man unter Eiskühlung innerhalb von 1 Std. 10,0 g 13 in 100 ml trockenem Ameisensäureäthylester. Nach 12 Std. liess man die Temperatur auf 23° ansteigen. Nach 24 Std. wurde das Reaktionsgemisch mit 100 g Eis versetzt und mit 6N HCl angesäuert (pH 3-4), wobei 14 als bräunlicher Niederschlag ausfiel. Nach Abnutschen bei 0° und Trocknen resultierten 8,71 g (75,5 %) Rohprodukt, das aus Äthanol farblose Nadeln vom "Smp." 141 - 144° (Lit. [19b]: Smp. 141 - 142°) ergab.

$C_{11}H_{12}O_5$ (224,1) Ber. C 58,9 H 5,4 % Gef. C 59,2 H 5,7 %

3.6. 5-Hydroxy-7-methoxy-chromon-(4) (15)

Zu 1,010 g 14 in 10 ml Acetanhydrid tropfte man innerhalb von 15 Min. 15 ml 57-proz. HJ (d = 1,70). Das Reaktionsgemisch wurde während ½ Std. auf 100° erwärmt, anschliessend in 40 ml gesättigte $NaHSO_3$-Lösung gegossen und auf 0° abgekühlt. Der rote Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser und Äther gewaschen und getrocknet. Es resultierten 0,576 g

(66,5 %) Rohprodukt, welches nicht gereinigt wurde.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 249, 257, 289, ca. 315 nm (sh).

3.7. 5-Hydroxy-7-methoxy-chroman-4-on (12)

535 mg 15 in 60 ml abs. Äthanol wurden bei 23° und Normaldruck mittels H_2/Raney-Ni hydriert. Es resultierten 475 mg Rohprodukt (87,5 %). Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Fliessmittel: Methylenchlorid mit 1 % Methanol) gab 12 aus Benzol-Cyclohexan-(1:1) farblose Plättchen vom Smp. 76°. Das Produkt war mit dem auf S. 61 beschriebenen identisch.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 211 nm (log ε = 4,42), 226 nm (sh; 4,23), 287 nm (4,37), 322 nm (3,96).

Zur Analyse wurde 3 Tage bei 25° und 12 Torr getrocknet.
$C_{10}H_{10}O_4$ (194,1) Ber. C 61,9 H 5,2 % Gef. C 62,2 H 5,5 %

3.8. 5,7-Dihydroxy-chromon-(4) (16)

Zu 2,14 g 14 in 15 ml Acetanhydrid tropfte man 20 ml 57-proz. HJ (d = 1,70). Das Reaktionsgemisch wurde während 13 Std. auf 100° erwärmt und wie in 3.6. aufgearbeitet. Es resultierten 1,17 g (66,5 %) rotes Rohprodukt, welches nicht gereinigt wurde.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 250, 257, 295, ca. 320 nm (sh).

3.9. 5,7-Dihydroxy-chroman-4-on (17)

497 mg 16 in 25 ml abs. Äthanol wurden wie in 3.7. hydriert. Es resultierten 435 mg Rohprodukt (86,5 %), das aus Äthanol schwach bräunliche Nadeln vom Smp. 228 - 232° (Lit. [17]: Smp. 230°) gab.

UV.-Spektrum (Äthanol): u.a. Maxima bei 290 nm, 223 nm (sh).

$C_9H_8O_4$ (180,0) Ber. C 60,00 H 4,48 % Gef. 59,85 H 4,38 %

3.10. 5,8-Dihydroxy-7-methoxy-chroman-4-on (18)

Zu 600 mg 12 in 6 ml Pyridin wurden zuerst 2,0 g NaOH in 40 mlWasser gegeben, dann unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 15 Min. 1,15 g $K_2S_2O_8$ in 20 ml Wasser. Nach Reaktion während 1 Std. bei 0° liess man das Gemisch weitere 20 Std. bei 23° stehen. Nach Neutralisation mit 6N HCl (pH = 6,5) wurden mit Äther 172 mg Edukt extrahiert. Die weinrote wässerige Lösung wurde mit 2,0 g $NaHSO_3$ und 12 ml konz. HCl versetzt, während 10 Min. auf 100° erhitzt, abgekühlt und mit 700 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Ätherlösung mit Na_2SO_4 und Eindampfen resultierten 306 mg orangegelbe Kristalle. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Fliessmittel: Methylenchlorid mit 1 % Methanol) ergab 190 mg (29,5 %) 18, welches aus Äthanol gelbe Kristalle vom Smp. 203 - 205° lieferte.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei ca. 3250 (breit, OH); 1658; 1650 (C=O); 1619; 1504; 1493 (arom.); 1430; 1381; 1313; 1281; 1252; 1219; 1160; 1109; 934; 779; 747 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 211,5 nm (log ε = 4,31), 246,5 nm (4,06), 292 nm (4,24), 370,5 nm (3,64).

$C_{10}H_{10}O_5$ (210,1) Ber.C 57,1 H 4,8 % Gef. C 56,9 H 4,9 %

Neben 18 entstanden 5,6-Dihydroxy-7-methoxy-chroman-4-on (19) und 5,6,8-Trihydroxy-7-methoxy-chroman-4-on (20).

3.11. 7,8-Dimethoxy-5-hydroxy-chroman-4-on (21)

Zu 18,0 mg 18 in 10 ml Methanol gab man 5 ml einer Lösung von Diazomethan in Äther und liess das Reaktionsgemisch während 24 Std. bei 0° stehen. Nach Eindampfen resultierten 17,0 mg (89 %) Rohprodukt, das aus Chloroform-Cyclohexan-(1:5) farblose Kristalle vom Smp. 133 - 134° gab.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 1641 (C=O); 1625; 1504 (arom.); 1381; 1312; 1273; 1259; 1219; 1214; 1112; 1026; 842; 825; 784; 766 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 212 nm (log ε = 4,45), 238 nm (4,13), 288 nm (4,33), 343 nm (3,68).

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): Signale bei 11,88 ppm (s, 1H, austauschbar mit D_2O; OH); 6,03 ppm (s, 1H; C-6); 4,50 ppm (t, J = 6,5 Hz, 2H; C-2); 2,74 ppm (t, J = 6,5 Hz, 2H; C-3); 3,85 und 3,75 ppm (s, je 3H; OCH_3).

3.12. 5,7,8-Trimethoxy-chroman-4-on (22), 5,6,7-Trimethoxy--chroman-4-on (23), 5,6,7,8-Tetramethoxy-chroman-4-on (24)

400 mg eines Gemisches von 18, 19 und 20 in 100 ml Aceton wurden mit 8,2 g K_2CO_3 und 0,56 ml Dimethylsulfat versetzt und während 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen und mit 300 ml Äther ausgeschüttelt, die Äther-Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Es resultierten 383 mg gelber Lack, der mittels präparativer Schichtchromatographie (Kieselgel, Fliessmittel: Methylenchlorid mit 1,5 % Methanol) getrennt wurde. Die Zone mit dem Rf-Wert 0,35 enthielt 122 mg Gemisch von 23 und 24, diejenige mit dem Rf-Wert 0,20 238 mg 22. 22 gab aus Methylenchlorid-Cyclohexan-(1:5) farblose Nadeln vom Smp. 138 - 138,5°.

Daten von 22:

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 1679 (C=O); 1599; 1573; 1499 (arom.); 1468; 1374; 1306; 1278; 1259; 1229; 1124; 1031; 1017; 842; 810 cm^{-1} (vgl. Fig. 4).

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 211 nm (log ε = 4,43); 238 nm (4,28), 284,5 nm (4,36), 326 nm (3,88).

NMR.-Spektrum: 60 MHz, $CDCl_3$: Signale bei 6,12 ppm (s, 1H; C-6); 4,52 ppm (t, J = 6,5 Hz, 2H; C-2); 2,73 ppm (t, J = 6,5 Hz, 2H; C-3); 3,94; 3,91 und 3,80 ppm (s, je 3H; OCH_3) (vgl.Fig. 2).

60 MHz, C_6D_6: Signale bei 5,78 ppm (s, 1H; C-6); 3,85 ppm (t, J = 6,5 Hz, 2H; C-2); 2,24 ppm (t, J = 6,5 Hz, 2H; C-3); 3,75; 3,46 und 3,30 ppm (s, je 3H; OCH_3)(vgl.Fig. 3).

Massenspektrum: s.Fig. 5 und Kommentar im theor. Teil.

$C_{12}H_{14}O_5$ (238,1) Ber. C 60,50 H 5,92 % Gef. C 60,43 H 5,85 %

Daten des Gemisches von 23 und 24 (farbloser Lack):

NMR.-Spektrum: 60 MHz, $CDCl_3$: Singulette zwischen 4,05 und 3,81 ppm (OCH_3); t bei 4,46 (4,54) und 2,71 (2,75) ppm; J = 6,5 Hz (C-2, C-3); s bei 6,27 ppm (C-8 von 23).

60 MHz, C_6D_6: Singulette zwischen 4,00 und 3,70 mmp (OCH_3); t unter den OCH_3-Signalen und bei 2,25 (2,22) ppm; J = 6,5 Hz (C-2, C-3); s bei 6,12 ppm (C-8 von 23); s bei 3,21 ppm (OCH_3 an C-7 von 23).

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

238 (M^+ von 23)	268 (M^+ von 24)
223	253
195	225
167	197

4. Homoisoflavone und -flavanone

4.1. trans-5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavon (25) [2]

4,92 g 11 und 3,16 ml frisch dest. Anisaldehyd wurden gemäss 2.1 in HCl-Eisessig kondensiert und gemäss 2.2 aufgearbeitet. Es resultierten 7,58 g (99 %) Rohprodukt, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel, Fliessmittel: Äther-Benzol-(1:1)). 25 gab aus Methylenchlorid-Äther-Pentan-(1:1:1) grüngelbe Nadeln vom Smp. 142 - 144° (Lit. [2]: Smp. 141 - 144°).

$C_{19}H_{18}O_5$ (326,3) Ber. C 69,92 H 5,56 % Gef. C 70,16 H 5,66 %

4.2. trans-5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (26)

360 mg 22 und 0,2 ml frisch dest. Anisaldehyd wurden gemäss 2.1 in HCl-Eisessig kondensiert und gemäss 2.2 aufgearbeitet. Es resultierten 529 mg (98 %) Rohprodukt, welches mittels präparativer Schichtchromatographie getrennt wurde (Kieselgel, Fliessmittel: Benzol-Essigester-(1:1)). Aus der Zone mit dem Rf-Wert 0,45 erhielt man 398 mg (74 %) 26, aus der Zone mit dem Rf-Wert 0,55 29 mg (5 %) cis-Isomeres 27. 26 gab aus Aceton gelbe Kuben vom Smp. 147 - 148°.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 1668 (C=O); 1599; 1581; 1569; 1511; 1505 (arom.); 1468; 1460; 1361; 1309; 1286; 1267; 1255; 1241; 1209; 1127; 1116; 1035; 1026; 828, 800 cm^{-1} (vgl. Fig. 6).

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 209 nm (log ε = 4,59); 230 nm (sh; 4,32); 343 nm (4,50).

NMR.-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$ und C_6D_6): s. Fig. 6, 7; Tab. VII.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

356 (M^+, "base peak")	145	211
341 ($M-CH_3$)	146(M-210)	210 (M-146)
325	131(146-CH_3)	209, 181, 153
313 ($M-CH_3-CO$)		195, 167, 152, 139

$C_{20}H_{20}O_6$ (356,1) Ber. C 67,40 H 5,66 % Gef. C 67,53 H 5,52 %

4.3. cis-5,7,8-4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (27)

50 mg 26 in 10 ml Eisessig wurde während 90 Std. bei 23° mit trockenem HCl-Gas behandelt. Man neutralisierte die blutrote Lösung mit 2N NaOH und schüttelte mit 1 l Äther aus. Das Rohprodukt enthielt 26 und 27 im Verhältnis 4:1. Die beiden Verbindungen wurden wie in 4.2 getrennt. Der gelbe Lack von 27 konnte nicht kristallisiert werden. Es trat leicht Rückisomerisierung zu 26 ein.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. VII.

4.4. 5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavanon (28)

104,0 mg 25 in 10 ml Äthanol wurde mittels H_2/Raney-Ni bei 23° und Normaldruck hydriert. Das Rohprodukt (97,3 mg) wurde schichtchromatographisch gereinigt (Kieselgel,Fliessmittel: Äther-Benzol-(1:1)). Die Zone mit dem Rf-Wert 0,40 enthielt 89,2 mg (85 %) 28 als farblosen Lack. 28 kristallisierte bisher nicht.

IR.-Spektrum (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 1668 (C=O); 1604; 1570; 1507 (arom.); 1454; 1207; 1153; 1116; 1029; 817 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 283 nm (log ε = 4,31); 313 nm (sh; 3,66).

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$ und C_6D_6): s. Tab. VII.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

328 (M^+)	207 (M-121)	121 (M-207, "base peak")
327	180 (M-148)	148 (M-180)
313 ($M-CH_3$)	181	147

4.5. 5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon (29)

50,0 mg 24 in 10 ml Äthanol wurden mittels H_2/Raney-Ni bei 23° und Normaldruck hydriert. Das Rohprodukt (54,0 mg) wurde schichtchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Fliessmittel: Äther-Benzol-(2:1)). Die Zone mit dem Rf-Wert 0,30 ergab 40,7 mg (81,5 %) 29 als farblosen Lack. 29 bildete in Chloroform-Cyclohexan-(1:20) farblose Kristalle vom Smp. 99 - 100°.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 1674 (C=O): 1598; 1582; 1509; 1503 (arom.); 1464; 1364; 1304; 1286; 1256; 1248; 1234; 1210; 1130; 1038; 1026; 819, 796 cm^{-1}. (vgl.Fig. 11).

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 210 nm (log ε = 4,52), 236 nm (sh; 4,23), 285 nm (4,33); 325 nm (3,77).

NMR.-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$ und C_6D_6): s. Fig. 9, 10; Tab. VII.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

358 (M^+, "base peak")	237 (M-121)	121 (M-137)
343 ($M-CH_3$)	211	147
341	210 (M-148)	148 (M-210)
327	209, 181, 153	146
	195, 167, 152, 139	

$C_{20}H_{22}O_6$ (358,1) Ber. C 67,02 H 6,19 % Gef. C 67,29 H 6,28 %

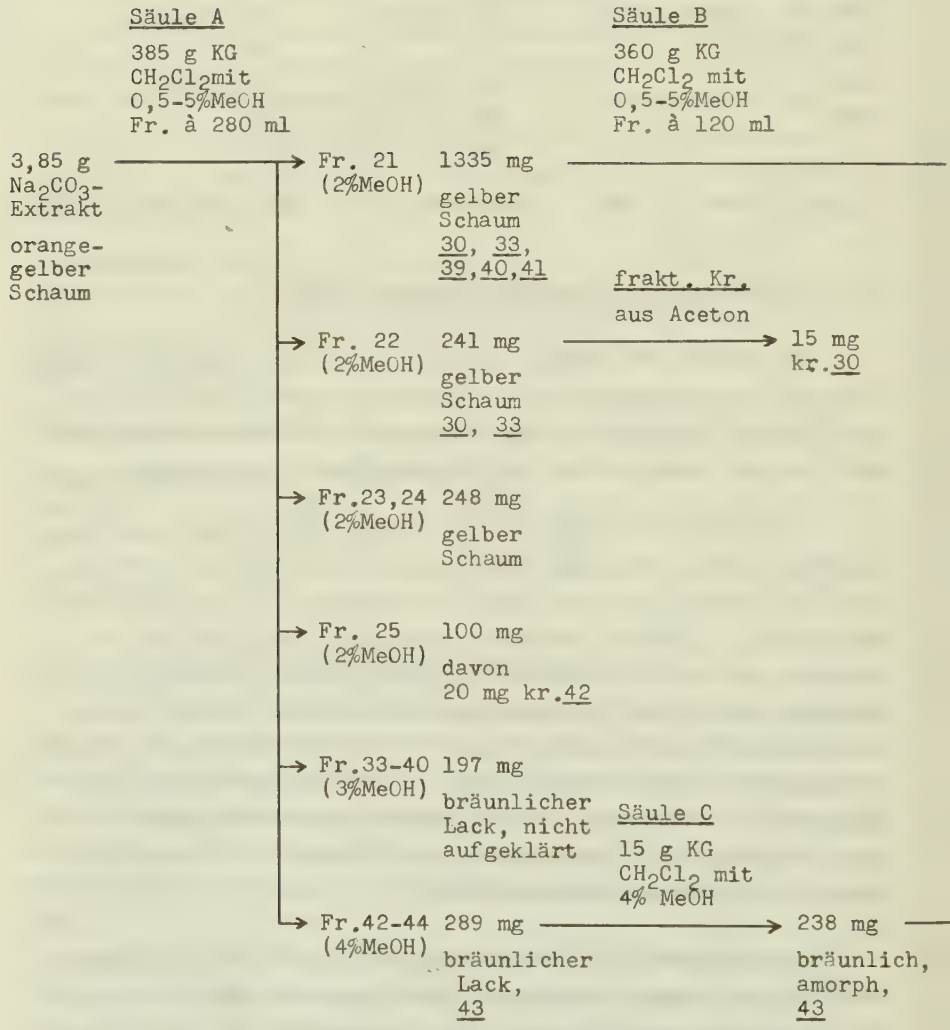
5. Verbindungen aus Eucomis punctata L'HERIT.

Im Januar 1967 bezogen wir von C. G. van Tubergen's Bloembollen- en Zaadhandel N. V. in Haarlem, Niederlande, Zwiebeln von Eucomis punctata L'HERIT. Sie wurden in Stücke geschnitten und bis zur Aufarbeitung in 95-proz. Äthanol eingelegt.

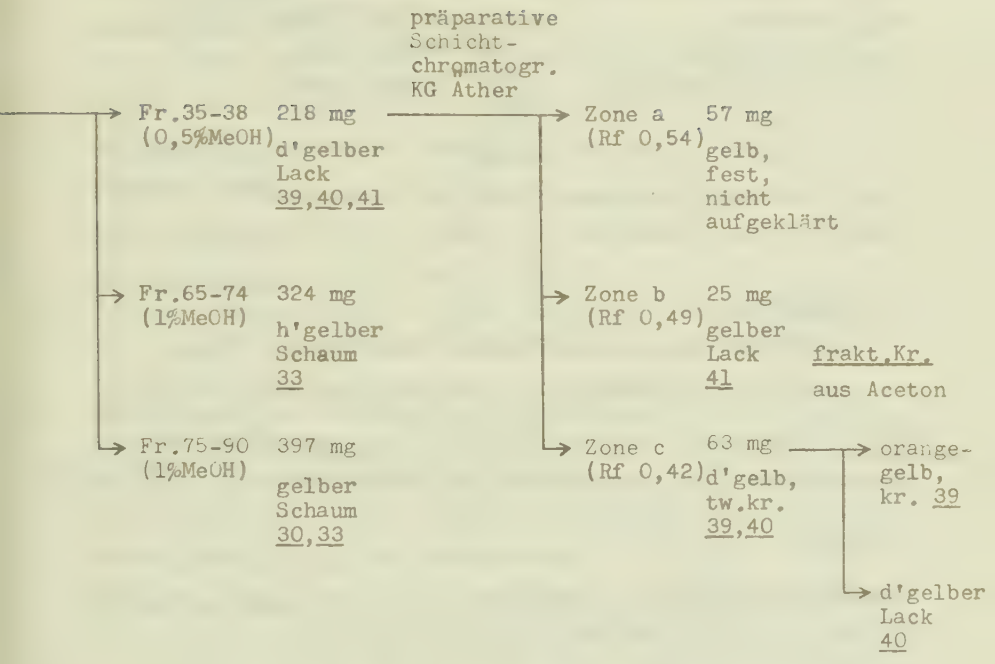
3,06 kg der Zwiebeln in 6 l Äthanol wurden mit einem Mixer vermahlen. Den erhaltenen Brei liess man 2 Tage bei 35° stehen und nutschte ihn dann durch ein Leintuch ab. Der Rückstand wurde mit 3 l Äthanol versetzt, während 30 Min. auf 40 - 50° erwärmt und erneut abgenutscht. Diesen Vorgang wiederholte man mehrmals, wobei das Extraktionsmittel sukzessive von Äthanol-Wasser-(95:5) auf Äthanol-Wasser-(60:40) verdünnt wurde. Total 24 l gelber Extrakt wurden durch Hyflo filtriert und im Vakuum auf 2 l eingeengt. Das Konzentrat extrahierte man der Reihe nach mit 10 l Petroläther, 20 l Äther, 10 l Chloroform und 10 l Chloroform-Äthanol-(2:1).

Der gelb gefärbte Ätherextrakt wurde auf 3 l eingeengt und zur Abtrennung der phenolischen Flavonoide mit 1 l 2N Na_2CO_3-Lösung ausgeschüttelt. Die dunkelgelbe wässerige Phase wurde mit 1 l 2N HCl-Lösung neutralisiert und mit 5 l Äther ausgezogen.

Schematische Darstellung



der Auftrennung



Kr. aus Aceton-$CHCl_3$-(1:5) → 90 mg kr. 43

Abkürzungen:

KG	Kieselgel
Fr.	Fraktion(en)
Kr.	Kristallisation
frakt.Kr.	fraktionierte Kristallisation
kr.	kristallin
h'gelb	hellgelb
d'gelb	dunkelgelb
tw.	teilweise

Nach Abdampfen der Lösungsmittel erhielt man folgende Rohextrakte:

Petrolätherextrakt:	3,5 g	gelb, z. T. flüssig
neutraler Ätherextrakt:	5,0 g	bräunlicher Lack
Na_2CO_3-Extrakt:	3,9 g	orangefarbener Schaum
Chloroformextrakt:	0,3 g	braun, fest
Chloroform-Äthanolextrakt:	1,2 g	braun, fest
	13,9 g	

3,85 g des Na_2CO_3-Auszuges wurden auf folgende Weise weiterverarbeitet: (vgl. Schema S. 70 - 71)

5.1. Punctatin
(8-Methoxy-5,7,4'-trihydroxy-homoisoflavon) (30)

Aus Methanol-Wasser-(4:1) orangefarbene Nadeln vom Smp. 189 - 190°.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 3360 (breit, OH); 1632 (C=O); 1598; 1540; 1504 (arom.); 1435; 1397; 1363; 1210; 1173; 1158; 1097; 1014; 829 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 212 nm (sh; log ε = 4,47); 229 nm (sh; 4,22); 367 nm (4,49) (vgl.Fig. 12).

NMR.-Spektrum (100 MHz, $(CD_3)_2SO$): s. Tab. VII.

Massenspektrum s. Fig. 13.

Methylierung von 30 mit Dimethylsulfat:

5-Hydroxy-7,8,4'-trimethoxy-homoisoflavon (31)
5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (26)

Zu 113,4 mg eines Gemisches von rund 60 % 30 und 40 % 33 in 30 ml Aceton gab man 1,0 g K_2CO_3 und 0,1 ml Dimethylsulfat. Nach vierstündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 15 ml Wasser aufgenommen und die basische Lösung mit 150 ml Äther ausgeschüttelt. 167,9 mg gelber Lack wurde schichtchromatographisch

getrennt (Kieselgel, Fliessmittel: "Äther-Benzol-(1:1)). Aus der Zone mit dem Rf-Wert 0,7 eluierte man 17,6 mg 31, aus derjenigen mit dem Rf-Wert 0,15 33,6 mg 26.

Daten von 31: aus Aceton orange Nadeln vom Smp. 165 - 167°.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 1634 (C=O); 1604, 1582; 1561; 1509; 1497 (arom.); 1448; 1377; 1304; 1253; 1205; 1175; 1109; 1015; 835, 817 cm^{-1}.

UV.-Spektrum ("Äthanol): Maxima bei 230 nm (sh, log ε = 4,25); 362 nm (4,50).

NMR.-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. VII.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

342 (M^+, "base peak")	197, 196, 195	145, 146, 147
327 ($M-CH_3$)		

Daten von 26: aus Aceton gelbe Kuben vom Smp. 146 - 147°. Das aus natürlichem 30 hergestellte Derivat war identisch mit dem auf S. 67 beschriebenen synthetischen Präparat.

Methylierung von 30 mit Methyljodid:

5-Hydroxy-6-methyl-7,8,4'-trimethoxy-homoisoflavon (32)

105,0 mg eines Gemisches von 30 und 33 wurden mit 8 ml Methyljodid und 450 mg Ag_2O [29] während 2 Std. bei 23° geschüttelt. Man filtrierte Ag_2O und AgJ ab, dampfte das Filtrat ein und trennte 110,9 mg Rohprodukt durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel, Fliessmittel: Methylenchlorid mit 3 % Methanol). Die Zone mit dem Rf-Wert 0,75 ergab 30,3 mg 32 und 34 (vgl. hinten) als gelben Lack. 32 gab nach fraktionierter Kristallisation aus Methylenchlorid-Methanol-(1:3) orangefarbene Nadeln vom Smp. 154 - 155°.

UV.-Spektrum ("Äthanol): Maxima bei 225 nm (sh; log ε = 4,08), 362 nm (4,40).

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

356 (M^+ "base peak")	211, 210, 209	145, 146, 147
341 ($M-CH_3$)	195	
	167	

5.2. 3,9-Dihydro-punctatin
(8-Methoxy-5,7,4'-trihydroxy-homoisoflavanon) (33)

Aus Äther-Petroläther-(1:1) schwach gelb gefärbte Kristalle vom Smp. 203 - 205°. $[\alpha]_D^{24}$ = - 37° ± 2° (c = 1,330 in Dioxan).

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 3350 (breit, OH); 1639 (C=O); 1614, 1587, 1511 (arom.); 1451; 1403; 1301; 1225; 1165; 1103; 1081; 1019; 838; 812 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 214 nm (log ε = 4,68); 293 nm (4,53); 331 nm (3,88)(vgl. Fig. 14).

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$ und $(CD_3)_2SO$): s. Tab. VII.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

316 (M^+)	209 (M-107)	107 (M-209, "base peak")
301 ($M-CH_3$)	210	
	195, 167, 139	
	182, 183	

(vgl. Fig. 15)

5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon (29a)

115,0 mg 33 in 15 ml Aceton wurden mit 1,0 g K_2CO_3 und 0,5 ml Dimethylsulfat versetzt und während 4 Std. unter Rückfluss erwärmt. Man entfernte das Lösungsmittel bis auf 3 ml und verdünnte mit 10 ml Wasser, worauf 29a bei 0° aus der Reaktionslösung kristallisierte. Nach Filtration und Trocknen am Vakuum resultierten 88 mg (67,5 %) Rohprodukt. 29a gab aus Chloroform-Cyclohexan-(1:20) schwach grünlich-gelb gefärbte Stäbchen vom Smp. 99 - 100°. $[\alpha]_D^{24}$ = - 2° ± 2° (c = 1,035 in Chloroform).

Die übrigen Daten waren mit denen von 29 identisch (s. S. 68)

5-Hydroxy-6-methyl-7,8,4'-trimethoxy-homoisoflavanon (34)
5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon (29a)

(Vgl. Versuch S. 73)

110,9 mg Rohprodukt aus der Methylierung von 30 und 33 mit Methyljodid trennte man schichtchromatographisch (Kieselgel, Fliessmittel: Methylenchlorid mit 3 % Methanol). Aus der Zone mit dem Rf-Wert 0,75 resultierten 30,3 mg 32 und 34 als gelber Lack, aus derjenigen mit dem Rf-Wert 0,45 23,5 mg prakt. reines 29a als hellgelber Lack. Durch frakt. Kristallisation wurden 32 und 34 voneinander getrennt. Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen einen gelben Lack, der zu ca. 80 % 34 enthielt.

Daten von 34:

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 210 nm, 288nm.
NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): Signale bei 12,02 ppm (s, 1H; 5-OH); 7,19 und 6,88 ppm (AA'BB', J = 8,5 Hz, 4H; Ring B); 4,4 - 4,1 ppm (m, 2H; C-2); 3,98; 3,81 und 3,79 ppm (s, je 3H; OCH_3); 3,4 - 2,7 ppm (m, 3H; C-3 und C-9); 2,05 ppm (s, 3H; CH_3).

Daten von 29a s. S. 68, 74.

5-Hydroxy-7,8,4'-trimethoxy-homoisoflavanon (35)
5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavanon (29a)

20,0 mg 33 wurden mit einem grossen Ueberschuss von Diazomethan in 20 ml Äther während 2 Tagen bei 0° stehengelassen. Nach Eindampfen resultierten 21,5 mg Rohprodukt, welches schichtchromatographisch getrennt wurde (Kieselgel, Fliessmittel: Methylenchlorid mit 3 % Methanol). Aus der Zone mit dem Rf-Wert 0,65 wurden 7,7 mg 35, aus derjenigen mit dem Rf-Wert 0,40 6,2 mg 29a erhalten.

Daten von 35:

prakt. farblos, amorph.

IR.-Spektrum (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 1635 (C=O); 1583; 1512; 1498 (arom.); 1380; 1304; 1207; 1180; 1160; 1121; 1034; 1020; 820 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 212 nm (log ε = 4,42); 237 nm (sh; 4,01); 291 nm (4,25); 344 nm (3,57).

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

344 (M^+)	223 (M-121)	121 (M-223, "base peak")
329 (M-CH_3)	181, 153	
	197, 196, 195	147, 148, 149

Daten von 29a: s. S. 68, 74.

8-Methoxy-5,7,4'-triacetoxy-homoisoflavanon (36)

7,4'-Diacetoxy-5-hydroxy-8-methoxy-homoisoflavanon (37)

4'-Acetoxy-5,7-dihydroxy-8-methoxy-homoisoflavanon (38)

103,6 mg 33 wurden in 5 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid während 24 Std. bei 23° acetyliert. Man dampfte im Vakuum ein, nahm den Rückstand in 20 ml Äther auf und wusch die Ätherlösung mit 2N HCl, 2N Na_2CO_3 und Wasser. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 und Eindampfen resultierten 136,0 mg (94 %) 36 als schwach gelber Schaum.

IR.-Spektrum (CH_2Cl_2): u.a. Banden bei 1767 (C=O); 1690 (C=O); 1605; 1505 (arom.); 1487; 1367; 1190 (breit, Ester); 1082; 1014; 900 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): u.a. Maxima bei 262 nm (log ε = 4,04); 322 nm (3,51).

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$) s. Tab. VII.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

442 (M^+)	209	107 ("base peak")
400 (M-Keten)	210	

358 (M-2·Keten)	195, 167, 139	
316 (M-3·Keten)	181, 153	
	182, 183	133

Bei der Chromatographie von 36 an Kieselgel wurde teilweise die 5-Acetylgruppe abgespalten. Es resultierte ein Gemisch von 36 und 37.

136,1 mg 36 wurden auf einer Kieselgelsäule aufgetragen und 2 Tage bei 23° stehengelassen. Bei der Elution mit Methylenchlorid-Methanol-(98:2) erhielt man 52,1 mg (47 %) 38. Aus Methylenchlorid-Pentan-(1:5) gab 38 grünlich-gelbe Stäbchen vom Smp. 179 - 183°.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 3360 (breit, OH); 1744 (C=O); 1638 (C=O); 1618; 1600; 1510 sh; 1494 (arom.); 1446; 1382; 1313; 1252; 1232; 1192; 1157; 1117; 1083; 1026; 835; 825 cm^{-1}.
UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 209 nm (log ε = 4,44); 293 nm (4,26); 340 nm (3,70).

NMR.-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. VII.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

358 (M^+)	209	107 ("base peak")
316 (M-Keten)	210	
	195	

5.3. trans- und cis-4'-O-Methyl-punctatin (39) und (40)

39 gab aus Aceton orangefarbene Kristalle vom Smp. 209-212°. Die Verbindung war nicht ganz rein. Sie war identisch mit einem aus Eucomis autumnalis GRAEB isolierten Präparat [26].

UV.-Spektrum (Äthanol): Maximum bei 360 nm.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): Signale bei 7,82 ppm (t, J ~ 1,8 Hz, 1H; C-9); 7,28 und 6,95 ppm (AA'BB', J = 8,5 Hz, 4H; Ring B); 6,14 ppm (s, 1H; C-6); 5,37 ppm (d, J ~ 1,8 Hz, 2H; C-2); 3,86 und 3,84 ppm (s, je 3H; OCH_3).

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

328 (M^+, "base peak")	183, 182, 181	145, 146, 147
313 ($M-CH_3$)	167, 139	

Die Mutterlauge von 39 ergab beim Eindampfen einen dunkelgelben Lack, der zu etwa 80 % aus 40 bestand.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s. Tab. VII.

trans- und cis-5,7,8,4'-Tetramethoxy-homoisoflavon (26) und (27)

20,8 mg eines Gemisches von 39 und 40 in 20 ml Aceton wurden mit 1,0 g K_2CO_3 und 0,1 ml Dimethylsulfat methyliert (vgl. 5.1). Aus 23,3 mg Rohprodukt resultierten nach schichtchromatographischer Trennung (Kieselgel, Fliessmittel: Benzol-Eissgester-(1:1)) 4,8 mg 26 und 7,3 mg 27. 26 gab aus Aceton gelbe Kuben vom Smp. 146 - 147°. Es war mit dem Derivat von 30 und mit synthetischem 26 identisch.

Daten s. S. 67.

27 isomerisierte nach der Trennung zu 26 und konnte nur als solches identifiziert werden.

5.4. 4'-O-Methyl-3,9-dihydro-punctatin (5,7-Dihydroxy-8,4'-dimethoxy-homoisoflavanon) (41)

41 wurde als gelber Lack isoliert; das Material war zu etwa 90 % rein.

UV.-Spektrum (Äthanol): Hauptmaximum bei 293 nm.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s.Tab. VII.

Massenspektrum : u.a. "peaks" bei m/e

330 (M^+)	210	121 ("base peak")
	195	

5,7,8,4'-Tetramethoxy.homoisoflavanon (29a)

10,2 mg 41 in 10 ml Aceton wurden mit 0,5 g K_2CO_3 und 9,0 µl Dimethylsulfat methyliert (vgl. 5.1). Aus 10,3 mg Rohprodukt resultierten nach schichtchromatographischer Trennung

(Kieselgel, Fliessmittel: "Äther-Benzol-(1:1)) neben 35 3,3 mg 29a, welches mit dem Derivat von 33 und mit synthetischem 29 identisch war. Daten s. S. 68 und S. 74.

5.5. 4'-Desmethyl-eucomin (5,7,4'-Trihydroxy-homoisoflavon) (42)

42 gab aus Methylenchlorid-Methanol-(97:3) gelbe Kristalle vom Smp. 209 - 213°. $[\alpha]_D^{24}$ = 0° ± 2° (c = 1,014 in Dioxan).

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 3370 (breit, OH); 1637 (C=O); 1600, 1589, 1507 (arom.); 1459; 1363; 1262; 1239; 1083; 1022; 828 cm^{-1}.

UV.-Spektrum ("Äthanol): Maxima bei 210 nm (log ε = 4,45); 235 nm (sh; 4,12); 364 nm (4,47).

NMR.-Spektrum (100 MHz, $(CD_3)_2SO$): s. Tab. VII.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

284 (M^+)	152	132
	153 ("base peak")	131

5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavon (25)

17,3 mg 42 in 20 ml Aceton wurden mit 0,5 g K_2CO_3 und 0,1 ml Dimethylsulfat methyliert (vgl. 5.1). Aus 20,7 mg Rohprodukt resultierten nach schichtchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Fliessmittel: "Äther-Benzol-(1:1)) 12,8 mg 25, welches aus Aceton schwach grünlich-gelb gefärbte Nadeln vom Smp. 142 - 145° gab. 25 war identisch mit synthetischem Material.

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 1660 (C=O); 1606; 1584; 1563; 1502 (arom.); 1453; 1314; 1240; 1206; 1168; 1152; 1106; 1018; 956; 817; 802 cm^{-1}.

5.6. 4'-Desmethyl-5-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (7,4'-Dihydroxy-5-methoxy-homoisoflavanon) (43)

Aus Aceton-Chloroform-(1:1) farblose Kristalle vom Smp. 196 - 197°. $[\alpha]_D^{24}$ = - 38° ± 2° (c = 0,204 in Dioxan).

IR.-Spektrum (KBr): u.a. Banden bei 1655 (C=O); 1608; 1585; 1512; 1507 (arom.); 1475; 1285; 1252; 1199; 1164; 1125; 1093; 965; 835; 821 cm^{-1}.

UV.-Spektrum (Äthanol): Maxima bei 209 nm (log ε = 4,62); 225 nm (4,59); 285 nm (4,51); 311 nm (sh; 4,00).

NMR.-Spektrum (100 MHz, $(CD_3)_2SO$): s. Tab.VII.

Massenspektrum: u.a. "peaks" bei m/e

300 (M^+)	193	107
285		
283	167 ("base peak"), 166	132, 133, 134
269		

5,7,4'-Trimethoxy-homoisoflavanon (28a)

21,2 mg 43 in 20 ml Aceton wurden mit 0,5 g K_2CO_3 und 13,0 µl Dimethylsulfat methyliert (vgl. 5.1). Aus 22,3 mg Rohprodukt resultierten nach schichtchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Fliessmittel: Äther-Benzol-(1:1)) 10,0 mg 28a als farbloser Lack, welcher bisher nicht kristallisierte. 28a war abgesehen vom Drehwert identisch mit synthetischem 28. $[\alpha]_D^{24}$ = - 20° ± 2° (c = 0,830 in Chloroform).

Uebrige Daten s. S. 68.

7,4'-Diacetoxy-5-methoxy-homoisoflavanon (44)

18,0 mg 43 wurden mit 1 ml Pyridin und 1 ml Acetanhydrid acetyliert (vgl. 5.2). Es resultierten 20,5 mg 44 als farbloser Schaum.

NMR.-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$): s. Tab.VII.

III. ZUSAMMENFASSUNG

Aus den Zwiebeln von Eucomis punctata L'HERIT. (Liliaceae) wurden sieben neue homoisoflavonoide Verbindungen isoliert. Das schwach gelbliche 3,9-Dihydro-punctatin (33, vgl. Strukturformel S. 37), $C_{17}H_{16}O_6$, besitzt nach dem UV.-, IR.- NMR.- und Massenspektrum ein Homoisoflavanongerüst mit drei phenolischen Hydroxygruppen an C-5, C-8 und C-4' und einer Methoxygruppe an C-8. Behandlung von 33 mit CH_2N_2, $(CH_3O)_2SO_2$ oder CH_3J ergab das permethylierte Derivat 29. Mit CH_3J bildete sich zusätzlich eine am aromatischen Kern methylierte Verbindung (32). Acetylierung von 33 führte zum Triacetat 36.

Das gelbe Punctatin (30), $C_{17}H_{14}O_6$, weist nach den spektroskopischen Daten ein Homoisoflavongerüst mit den gleichen Substituenten in gleicher Anordnung wie bei 33 auf.

Zwei weitere Stoffe, 4'-O-Methyl-3,9-dihydro-punctatin (41), $C_{18}H_{18}O_6$, und 4'-O-Methyl-punctatin (39), $C_{18}H_{16}O_6$, unterscheiden sich von den obigen Verbindungen nur durch den Substituenten an C-4'. Die Mutterlauge von 39 enthielt das isomere cis-4'-O-Methyl-punctatin (40), $C_{18}H_{16}O_6$. Es ist nicht abgeklärt, ob das cis- oder das trans-Isomere oder beide bereits in der Pflanze vorkommen.

Das gelbe 4'-Desmethyl-eucomin (42), $C_{16}H_{12}O_5$, zeigt eine enge strukturelle Verwandtschaft zum aus Eucomis bicolor BAK. isolierten Eucomin [1] [2].

Das farblose 4'-Desmethyl-5-O-methyl-3,9-dihydro-eucomin (43), $C_{17}H_{16}O_5$, besitzt eine Homoisoflavanonstruktur mit zwei Hydroxygruppen an C-7 und C-4' und einer Methoxygruppe an C-5.

Die sieben isolierten Stoffe ergaben mit $(CH_3O)_2SO_2$ die entsprechenden permethylierten Derivate.

Die Strukturbestimmung stützt sich auf den Vergleich der spektralen Eigenschaften von zahlreichen Modellverbindungen, die synthetisiert wurden, und auf die Totalsynthese der Methylderivate. Kondensation von 5,7-Dimethoxy-chroman-4-on resp. 5,7,8-Trimethoxy-chroman-4-on mit Anisaldehyd führte zu den gewünschten Homoisoflavonen, welche sich leicht zu den entsprechenden Homoisoflavanonen hydrieren liessen.

Zu 5,7,8-Trimethoxy-chroman-4-on gelangte man durch Kernoxidation von 5-Hydroxy-7-methoxy-chroman-4-on mit Persulfat und anschliessende Methylierung. Neben der Kernoxidation wurde eine Wessely-Moser-Umlagerung [21] beobachtet.

IV. LITERATURVERZEICHNIS

[1] P. Böhler & Ch. Tamm, Tetrahedron Letters, 1967, 3479.

[2] P. Böhler, Diss., Basel, 1967.
a) S. 42 b) S. 60 c) S. 107 d) S. 109.

[3] J. Gawler, Botanical Magazine, 23, t. 913 (1806).

[4] J. G. Baker, Flora capensis, 6, 475 (1896/97).

[5] J. Mitchell Watt, M. G. Breyer-Brandwijk, "Medicinal and Poisonous Plants of Southern and Eastern Africa", S. 698; E. S. Livingstone, Edinburgh und London, 1962 (2. Auflage).

[6] P. Pfeiffer, E. Breith, H. Hoyer, J. prakt. Chem. 129, 31 (1931); O. Dann, H. Hofmann, Chem. Ber. 95, 1446 (1962).

[7] P. Pfeiffer, K. Grimm, H. Schmidt, Liebigs Ann.Chem. 564, 208 (1949).

[8] D. Evans, I. M. Lockhart, J. Chem. Soc. (C), 1966, 711.

[9] D. Kevill, E. D. Weiler, N. H. Cromwell, J. Org. Chem. 29, 1276 (1964).

[10] E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1962, a) S. 326 b) S. 343.

[11] A. I. Scott, "Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products", Pergamon Press, Oxford, 1964, a) S. 11 b) S. 109.

[12] T. A. Geissman, "The Chemistry of Flavonoid Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1962,
a) S. 115, 118 b) S. 175 c) S. 184 d) S. 192
e) S. 119 f) S. 122 g) S. 180.

[13] J. Massicot, J.-P. Marthe, Bull. Soc. Chim. France, 1962, 1962; L. M. Jackman, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, 23, 315 (1965).

[14] K. Biemann, "Mass Spectrometry", McGraw-Hill Book Co., New York, 1962, a) S. 77, 102 b) S. 76, 84.

[15] A. Pelter, P. Stainton, Tetrahedron Letters, 1964, 1209; H. Audier, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 2892; S. E. Drewes, H. Budzikiewicz, J. Chem. Soc. (C), 1969, 63.

[16] H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D. H. Williams, "Mass Spectrometry of Organic Compounds", Holden-Day Inc., San Francisco, 1967, S. 237.

[17] V. C. Farmer, N. F. Hayes, R. H. Thomson, J. Chem. Soc. 1956, 3600.

[18] H. F. Birch, A. Robertson, T. S. Subramaniam, J. Chem. Soc., 1936, 1832.

[19] L. Farkas, technische Universität, Budapest, persönliche Mitteilung an Prof. Tamm, 1968; N. Narasimhachari, D. Rajagopalan, T. R. Seshadri, J. Sci. Ind. Research 12, 287 (1953).

[20] A. Schönberg, A. Mustafa, J. Chem. Soc., 1946, 746.

[21] F. Wessely, G. H. Moser, Monatsh. Chem. 56, 367 (1930).

[22] L. Jurd, Phytochemistry 8, 445 (1969).

[23] R. G. Wilson, J. H. Bowie, D. H. Williams, Tetrahedron 24, 1407 (1968); A. Pelter, P. J. Amenechi, J. Chem. Soc. (C), 1969, 887.

[24] H. Budzikiewicz, J. I. Brauman, C. Djerassi, Tetrahedron 21, 1855 (1965).

[25] L. J. Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Dr. D. Steinkopff Verlag, Darmstadt (1966), S. 58.

[26] W.T.L. Sidwell, Ch. Tamm, Tetrahedron Letters 1970, 475.

[27] J. Massicot, J.-P. Marthe, S. Heitz, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 2712.

[28] a) V.D.N. Sastri, T.R. Seshadri, Proc. Ind. Acad. Sci. 23 A, 262 (1946);
b) K. G. Dave, S.A. Telang, K. Venkataraman, J. Sci. Ind. Research 19 B, 470 (1960).

[29] B. Helferich, W. Klein, Liebigs Ann. Chem. 450, 219 (1926).

V. CURRICULUM VITAE

Am 20. Mai 1943 wurde ich, Roland Eduard Finckh, in Basel als Sohn von Cécile und Otto Finckh-Burri geboren. Nach dem Besuch der Primarschule und des Humanistischen Gymnasiums in Basel immatrikulierte ich mich im Sommersemester 1962 an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der hiesigen Universität. Im Herbst 1966 erlangte ich das Diplom für Chemie. Im März 1967 begann ich mit der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Ch. Tamm.

Meine Ausbildung verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten: H. Balli, M. Brenner, P. Buchner, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. A. Grob, P. Huber, M. Monnier, T. Reichstein, P. Schiess, Ch. Tamm, M. Thürkauf, R. Wizinger.